

Славянский А. К., Шарков В. И., Ливеровский А. А.,
Бувеской А. В., Медников Ф. А., Лямин В. А., Солодкий Ф. Т.,
Цацка Э. М., Дмитриева О. А., Никандров Б. Ф.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДРЕВЕСИНЫ

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования РСФСР в качестве
учебного пособия для технологических
и лесотехнических вузов*



ГОСЛЕСБУМИЗДАТ
Москва 1962

Официальные рецензенты:

канд. техн. наук *Л. В. Гордон* и кафедра химической
технологии древесины Уральского лесотехнического
института

*Авторы: Алексей Константинович Славянский, Василий Иванович Шарков,
Алексей Алексеевич Ливеровский, Анатолий Васильевич Бувеской,
Фёдор Алексеевич Медников, Владимир Александрович Лямин,
Фёдор Тимофеевич Солодкий, Элио Мать-Иудович Цацка,
Ольга Андреевна Дмитриева, Борис Федорович Никандров*

Редактор *С. И. Сухановский*

Редактор издательства *Е. С. Хотькова*

Технический редактор *Р. Е. Шибкова*

Корректор *З. Т. Цейтлина*

Переплёт художника *Р. Х. Абрамова*

Т-14115. Сдано в производство 29/VIII 1962 г. Подписано к печати 21/XI 1962 г.
Бумага 60×90^{1/16}. Печ. л. 36,0 Уч.-изд. л. 37,04. Тираж 4.000. Издат. № 99/61.
Цена 1 р. 30 к., переплёт 15 к. Зак. 3259.
Москва, Гослесбумиздат

Типография им. Анохина
Полиграфиздата Министерства культуры
Карельской АССР
Петрозаводск, ул. „Правды“, 4

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы специалистов по гидролизным и лесохимическим производствам готовят в лесотехнических вузах по одинаковому профилю специальности химической технологии древесины.

Студенты сначала знакомятся со всеми основными лесохимическими и гидролизными производствами в общем курсе, параллельно изучая в лаборатории продукты производства и методы их испытания, после чего для более глубокого изучения слушают специальный курс (на выбор) по какой-либо одной группе гидролизных или лесохимических производств и в выбранном направлении выполняют дипломный проект.

Книга составлена в качестве учебного пособия по общему курсу химической технологии древесины преподавателями кафедры лесохимических производств и кафедры гидролизных производств Ленинградской лесотехнической академии им. С. М. Кирова.

В книге изложены основы лесохимических производств (пирогенетическая переработка древесины и технология экстрактивных веществ дерева), а также гидролизного и сульфитно-спиртового производства. При этом микробиология и биохимия брожения выделены в особый раздел.

Содержание книги определяется программой общего курса, утвержденной Министерством высшего и среднего специального образования РСФСР.

При небольшом объеме книги авторы вынуждены были сокращенно описывать многочисленные производства, уделяя больше внимания развитию производства. Для этого освещена история производства в мере, необходимой для понимания современного технического состояния производства, а также приведены соображения о возможных путях дальнейшего развития производства. В связи с этим значительное внимание в учебнике уделено последним научным достижениям.

Учебное пособие составили следующие авторы: предисловие и введение — проф. А. К. Славянский, проф. В. И. Шарков; глава 1 — доц. А. А. Ливеровский и доц. Ф. А. Медников; глава 2 — проф. А. К. Славянский и доц. А. А. Ливеровский (последним написан раздел основы пиролиза древесины); глава 3 — проф. А. К. Славянский; глава 4 — доц. Э. М. Цацка; глава 5 — доц. В. А. Лямин; глава 6 — проф. А. К. Славянский; глава 7 — инж. Б. Ф. Никандров, доц. А. А. Ливеровский (последним написан раздел переработки смолы); глава 8 — доц. А. А. Ливеровский; главы 9, 10, 11, 12 — доц. Ф. А. Медников; главы 13, 14 — доц. Ф. Т. Солодкий; главы 15, 16 — доц. Ф. А. Медников; главы 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 второй части написаны проф. В. И. Шарковым; главы 25, 26, 27 и 28 — доцентом А. В. Буевским; главы 29, 30, 31, 32 и 33 ассистентом О. А. Дмитриевой.

ВВЕДЕНИЕ

Содержание общего курса химической технологии древесины для специальности химическая технология древесины лесотехнических вузов определяется суммой основных лесохимических и гидролизных производств.

Лесохимическими производствами называют следующие виды пирогенетической и экстрактивной переработки древесины:

А. Пирогенетические производства: первичные — сухая перегонка древесины с получением угля, смол, растворителей, уксусной кислоты и ее сложных эфиров, углежжение, газификация; вторичные — переработка пирогенных смол и переработка уксуснокальциевого порошка в уксусную кислоту и ее сложные эфиры, получение формалина из метанола.

Б. Экстрактивные производства: первичные — экстракция смолистых веществ из осмолы, добывание живицы при подсоске леса и ее переработка, экстракционная обработка хвои и коры; вторичные — переработка скипидара в камфору, камфен и пинен, получение эфиров канифоли, кабельной канифоли, гидрированной и др.

К гидролизным производствам относятся: переработка древесины и однолетних растений с получением этилового спирта, глюкозы, кормовых дрожжей, триоксиглutarовой кислоты, фурфурола, многоатомных спиртов, жидкой и твердой уголекислоты и т. д. К ним относятся также переработка сульфитных щелоков (отходы сульфитцеллюлозного производства) с получением спирта, кормовых дрожжей и сульфитно-бардяных концентратов (из последних получают ванилин).

В последнее время создаются новые производства, в которых гидролизные и лесохимические методы тесно переплетаются. Так, на заводах сухой перегонки организуется производство фурфурола путем предварительного гидролиза древесины и дальнейшей отгонки фурфурола в токе парогазов — продуктов пиролиза древесины. С другой стороны, остаток после гидролиза древесины — лигнин подвергают пиролизу для получения активного

угля и т. д. Предложено также при получении глюкозы сочетать предварительный пиролиз с дальнейшим гидролизом целлюло-лигнина. На фурфурольных заводах осваивают производство уксуснокислого кальция — искомого лесохимического продукта и др.

Значение химической технологии древесины в народном хозяйстве велико в связи с огромными запасами древесины и неиспользуемых древесных отходов лесозаготовительной и деревообрабатывающей промышленности, а также различных растительных отходов сельского хозяйства.

Измельченные древесные отходы лиственных пород целесообразно использовать для получения фурфурола, уксусной кислоты, древесно-спиртовых растворителей, пирогенных смол и древесно-угольных брикетов или активированных углей. Путем гидролиза древесные отходы можно превратить в пищевую глюкозу, обогащенные витаминами и антибиотиками кормовые дрожжи, этиловый спирт, фурфурол, многоатомные спирты и т. д. Особенно большое значение имеет производство кормовых дрожжей, способствующих успешному развитию сельского хозяйства, и фурфурола, который в последнее время применяется в качестве сырья для промышленности пластмасс.

В настоящее время получают синтетический этиловый спирт дешевле гидролизного, но при комплексном использовании древесных отходов вполне возможно получать спирт по цене, не превышающей стоимость синтетического. Также и уксусная кислота, получаемая лесохимическими методами, уже более 30 лет успешно конкурирует с синтетической кислотой у нас, в СССР, и за границей. Удельные капиталовложения на строительство заводов для получения лесохимической уксусной кислоты ниже, чем для получения синтетической.

В комплексной переработке древесных отходов имеются большие возможности дальнейшего снижения себестоимости лесохимической уксусной кислоты. По семилетнему плану к 1965 г. валовая выработка уксусной кислоты возрастет в 2 раза, пищевой уксусной кислоты — в 2,6 раза. Последнюю получают только из лесохимической кислоты.

Большое место в народном хозяйстве должна занять новая отрасль лесохимической промышленности, основанная на переработке пирогенных древесных смол. Среди продуктов переработки древесных пирогенных смол будут иметь большое значение лесохимические фенолы, в основном многоатомные, используемые в производстве гербицидов, синтанов и др. Уже нашли применение вырабатываемые из лесохимических фенолов понизители вязкости, позволяющие значительно увеличить производительность буровых работ. Найдены также возможности получения из древесной пирогенной смолы фенолов, применяющихся при изготовлении терморезистивных клеев для стружечных плит и для пластмасс. Несмотря на развитие переработки пропилено-

вых газов, где фенол получают синтетически, комплексная переработка древесных отходов даст возможность среди других продуктов экономично получать фенольные связующие для переработки отходов в строительные плиты.

Большие перспективы развития у химической технологии древесины при использовании отходов лесозаготовок. При вывозе деревьев с кронами на нижних складах леспромпхозов создаются большие запасы древесных отходов (вершины, комли, сучья, кора и др.) и зеленой части древесины (хвоя, листья).

Это позволяет организовать при леспромпхозах комплексные предприятия, где срубленные деревья будут превращены в различные товарные продукты методами механической и химической переработки.

В настоящее время организуется новое производство переработки листьев и хвои (в первую очередь хвои) с извлечением из нее биологически активных веществ, позволяющих использовать получающуюся хвойную пасту в лечебных целях и в качестве добавок к продуктам парфюмерии. Широки перспективы использования зеленой части деревьев в качестве витаминной подкормки животных. Высокая степень механизации в леспромпхозах поможет дать сельскому хозяйству дешевые виды ценных кормовых продуктов.

Древесные отходы в леспромпхозе можно превращать в щепу и перевозить ее на заводы для переработки в целлюлозу и древесно-волоконные плиты. Однако для этих производств требуется щепа высокого качества, поэтому во многих случаях будет целесообразнее переработать измельченные отходы лесохимическими и гидролизными методами, при этом требования к щепе ниже и, кроме того, достаточно рентабельные производства можно организовать при небольших масштабах производства.

При переработке отходов лесозаготовок значительное место занимает получение смолистых веществ хвойных пород путем переработки различных видов осмола. Получаемая в результате переработки осмола канифоль широко применяется в народном хозяйстве и потребность в ней непрерывно растет.

Значительным резервом удешевления канифольно-скипидарных продуктов является использование отходов сульфатцеллюлозного производства.

Глава I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

В этой главе приведены краткие сведения о развитии лесохимических производств до настоящего времени и перспективы их дальнейшего роста. Кратко сообщается о развитии этих производств за границей. Кроме того, дана краткая характеристика продуктов производства и их применения в народном хозяйстве.

Сведения по пирогенетическим производствам обобщает наука о теории и технологии процесса термического распада древесины.

Термин пирогенетический происходит от греческого *pyr* — огонь и латинского *genesis* — происхождение, возникновение. В русской литературе пирогенный распад древесины обычно называют сухой перегонкой древесины. Иногда применяется слово швелевание, от немецкого *schwelen* — гнать смолу. Часто слово пирогенетическое разложение заменяют более коротким пиролиз.

Углежжение, смолокурение и дегтекурение известны с XIV века, однако первые сведения об этих процессах имеют значительно ранние даты. Так, еще Теофрит (370—285 гг. до н. э.) писал о выжигании древесного угля в ямах.

Д. И. Менделеев писал в «Толковом тарифе»: «Лесохимические продукты составляют исконные русские товары». Действительно, уже в XV—XVI вв. Россия продавала зарубежным странам уголь и сосновую смолу. В то время углежжение было развито в районе Новгорода, у Финского залива, у Ладоги и в Подмоскovie. В дальнейшем центр углежжения передвинулся на Урал, где это производство успешно развивалось и в начале XX века давало около 1 млн. т древесного угля.

Совершенствовался и сам процесс углежжения. Например, объемный выход угля в 1660 г. был равен 33%, а в 1851 г. увеличился до 67%.

На очереди было использование жидких продуктов пироген-

ного процесса. В 1799 г. Сойманов предложил использовать смолу, получающуюся при углежжении. В 1793 г. президент Вольного экономического общества Нартов доложил об использовании «кислой влажности из угольных куч» и о возможности применять «пригорелую древесную кислоту» в ситценабивном деле, для протрав, получения ярь-медянки и др. К этому времени был известен найденный крестьянином Шабалиным «порошковый» (т. е. в виде кальциевой соли) способ выделения уксусной кислоты из сырого древесного уксуса.

В 1824 г. И. И. Овцын построил в Петербурге первую, сравнительно крупную установку для сухой перегонки дерева. В 1857 г. на заводах Пушкарева началось производство древесного спирта. В 1898 г. инженер Михаил Вейсбойн построил в Петербурге завод сухой перегонки дерева, где главным аппаратом была вертикальная реторта циркуляционного типа с внутренним обогревом, являющаяся прототипом современных циркуляционных вертикальных реторт.

В конце XIX в. в связи с развивающимся производством нитроцеллюлозы возникло производство ацетона из уксуснокальциевой соли (завод в Нивице Минской губернии). В это же время началось проникновение в Россию иностранного капитала и к Октябрьской революции практически все заводы сухой перегонки были в руках бельгийских, французских и немецких акционерных компаний. Это тормозило развитие пирогенных производств и особенно плохо сказалось на их техническом уровне.

Все заводы сухой перегонки дерева представляли собой мелкие, чаще всего кустарные предприятия и выпускали ограниченный ассортимент продуктов. К началу восстановления и развития промышленности (после Октябрьской революции) имелось несколько небольших заводов сухой перегонки дерева, вырабатывающих древесный спирт. За первые же пятилетки сухая перегонка дерева в СССР неизмеримо выросла в количественном и качественном отношении. В 1932 г. был пущен Ашинский лесохимический комбинат, оборудованный вагонными ретортами. Там перерабатывали сырой древесный уксус методом экстракции и получали в качестве товарных продуктов уксусную кислоту, метанол и растворители. В 1937 г. по этому же типу был построен крупный Сявский лесохимкомбинат.

Перед Великой Отечественной войной главные заводы сухой перегонки перерабатывали уже свыше 0,5 млн. м³ древесины в год. Значительно расширилось производство уксусной кислоты и древесной пирогенной смолы, что стало возможным после освоения метода извлечения этих продуктов из парогазовых смесей газогенераторных станций древесного питания. После Великой Отечественной войны промышленность сухой перегонки древесины была полностью восстановлена. Выстроен новый, Амзинский завод, оборудованный современной вертикальной

циркуляционной ретортой. Начали работать заводы Закарпатской Украины.

О росте производства лесохимикатов за время 1940—1960 гг. можно судить из следующих цифр: выработка уксусной кислоты возросла в 2 раза, производство ацетатных растворителей в 9 раз, а выработка формалина в 14 раз.

В семилетнем плане предусмотрено увеличение производства древесного угля и уксусной кислоты в 2 раза, ацетатных растворителей в 3,1 раза. Для выполнения этого запланировано построить несколько заводов сухой перегонки в лесоизбыточных районах страны и организовать энергохимическое использование древесины на существующих предприятиях лесной и деревообрабатывающей промышленности.

Особое значение для пирогенетической промышленности приобретает технология древесных смол. Как показали работы советских химиков, древесные пирогенные смолы представляют собой ценнейшее сырье для получения термореактивных клеев, флотореагентов, понизителей вязкости, гербицидов, литейных крепителей и синтанов.

Очевидно, что при общемировом дефиците фенольного сырья и при наличии в СССР огромной массы древесных отходов производство смолы и выработка из нее разнообразных смолопродуктов одновременно с получением древесного угля и других ценных лесохимикатов определяет путь развития пирогенетического использования древесины на ближайшие годы.

Использование товарных продуктов пирогенного разложения древесины

Основными продуктами пиролиза древесины являются древесный уголь, уксусная кислота, ее сложные эфиры и соли, древесноспиртовые растворители и смолы.

Древесный уголь ранее в подавляющем количестве применялся как металлургическое топливо для выплавки чугуна в доменном процессе. В настоящее время древесный уголь в этой отрасли промышленности применяется значительно меньше, так как его вытесняет кокс, получаемый из ископаемых углей. Наибольшее количество древесного угля сейчас потребляет химическая промышленность для производства сероуглерода на вязкозных заводах и для получения активных углей. Меньше угля используют заводы, на которых получают карбюризатор — препарат, применяемый для цементации стали. Перспективными потребителями древесного угля являются заводы ферросплавов и сельское хозяйство.

Уксусная кислота является одним из самых важных и распространенных химикатов. Применение ее в народном хозяйстве СССР столь разнообразно, что не может быть перечислено в курсе данного объема. Основными потребителями

уксусной кислоты являются химическая, текстильная и пищевая промышленность. В химической промышленности основная масса уксусной кислоты идет на выработку анилиновых красителей и ацетатных растворителей (бутил- и этилацетаты) для лакокрасочного производства. В текстильной промышленности уксусную кислоту применяют в качестве протравы и закрепителя при крашении тканей. В пищевой промышленности она используется как вкусовая приправа (столовый уксус, уксусная эссенция) и в качестве консервирующего средства. Значительное количество уксусной кислоты идет для фармакопии и парфюмерии.

Древесноспиртовые продукты (легкокипящая часть жижки) в виде смесей выпускают как товарные растворители различных марок. Кроме того, из них вырабатывают метанол, применяющийся в производстве формалина и в лакокрасочной промышленности, и в значительно меньших пока количествах фурфурол, силван, фуран и ацетальдегид.

Древесную смолу в настоящее время наши сухоперегонные заводы выпускают в виде кондиционной, т. е. слегка уваренной и обезвоженной, либо она идет на переработку (см. главы о переработке смолы).

Производство экстрактивных веществ

Экстрактивными веществами называются продукты, извлекаемые из разных частей хвойных и лиственных деревьев водой или органическими растворителями, а также отгонкой с водяным паром. Во всех случаях экстрактивные вещества выделяются без изменения строения и состава самой древесины.

К экстрактивным веществам относятся смолистые вещества, содержащиеся как в древесине, так и в хвое, коре и корнях многих хвойных деревьев; эфирные масла, добываемые из коры и хвои некоторых хвойных деревьев и из листьев, цветов и плодов многих растений; разные камеди, например лиственничная камедь, получаемая из древесины лиственницы. Экстрактивными веществами являются и дубильные вещества (таннины), которые содержатся в коре и древесине многих деревьев (дуб, ива, ель и др.).

Одним из важнейших экстрактивных продуктов является живица (или терпентин), добываемая путем подсочки хвойных деревьев, главным образом сосны. Основную массу канифольноскипидарных продуктов, получаемых в Советском Союзе, вырабатывают из сосновой живицы. Выход канифоли в среднем составляет 72—77%, а скипидара 16—20% от веса живицы.

В дореволюционный период в северных районах России с давних времен занимались осмолподсочкой и получали терпентин (сера) низкого качества и смолье-подсочку для смолокурения.

В 1925 г. в г. Москве состоялась первая Всероссийская канифольно-терпентинная конференция, на которой были намечены мероприятия по развитию подсочки леса в Советском Союзе. В 1926 г. было добыто 413 т сосновой живицы, в 1930 г. — 34 148 т, а в 1937 г. — 88 862 т. Канифольно-терпентинная промышленность Советского Союза заняла третье место в мире и второе в Европе по производству живичной канифоли и скипидара, уступая только США и Франции, подсочное хозяйство которых развивалось на протяжении более 150 лет.

В годы Великой Отечественной войны количество добываемой живицы находилось на уровне 30—25 тыс. т ежегодно. К концу первой послевоенной пятилетки добыча живицы и выработка канифольно-скипидарных продуктов значительно превзошли довоенный уровень. В 1950 г. было добыто 93 тыс. т живицы. Советский Союз в 1957 г. занял первое место в мире по добыче живицы и производству из нее канифольно-скипидарных продуктов. Наравне с развитием подсочки леса создавалась в нашей стране и канифольно-терпентинная промышленность. Она прошла путь от мелких кустарных заводов с огневым способом переработки живицы до крупных лесохимических комбинатов, на которых не только перерабатывают живицу, но и получают производные канифоли и скипидара (эфирь канифоли, синтетическую камфару из терпентинного масла, окситерпеновую смолу и др.). Многие социалистические страны (Китайская Народная Республика, Польша, ГДР и др.) добывают живицу и перерабатывают ее на канифоль и скипидар. Подсочно-терпентинное производство развито во Франции, Австрии, Испании, Японии, Индии и других странах.

Смолистые вещества можно получать не только из живого дерева. Значительное количество их содержится в осмоле, т. е. в старых сосновых пнях с обгнившей заболонью. На возможность использования пневого осмола для получения канифольно-скипидарных продуктов впервые в 1892 г. указал Д. И. Менделеев.

Советский Союз располагает огромными запасами смоло-содержащего сырья, являющегося отходами лесозаготовки. Канифольно-экстракционное производство, как техническая форма более рационального использования пневого осмола и других видов смолистой древесины в нашей стране, успешно развивается. В 1927 г. был построен завод «Вахтан», являющийся и в настоящее время крупным предприятием по переработке смолистой древесины. Этот завод до 1960 г. работал по методу периодической экстракции. В результате коренной реконструкции сейчас на заводе «Вахтан» применяют более совершенный батарейно-дефлегмационный способ экстракции смолистых веществ.

В 1952 г. вступил в число действующих лесохимических предприятий Новобелицкий канифольно-экстракционный завод, обо-

рудованный батареями экстракторов. По батарейно-противоточному способу экстракции работают Нейво-Рудянский и Верхотурский канифольно-экстракционные заводы. В текущую семилетку будет построен еще целый ряд крупных заводов по переработке осмола, на которых смолистые вещества будут извлекать и батарейно-противоточным и непрерывными способами экстракции. Вместо 10% в настоящее время, к 1965 г. экстракционная канифоль в нашей стране должна составлять около 30% от общего производства этого продукта. Семилетним планом развития народного хозяйства СССР предусмотрено значительное расширение производства всех видов канифольно-скипидарных продуктов. Производство экстракционной канифоли в СССР увеличится в 3,9 раза (1965 г. по отношению к 1958 г.).

В США экстракционная канифоль составляет около 60% от общей выработки этого продукта. На 16 крупных канифольно-экстракционных заводах ежегодно перерабатывается около 6 млн. м³ пневого осмола. Однако эта отрасль лесохимии считается малоперспективной в силу истощения запасов пневого осмола.

Канифольно-экстракционное производство в небольших масштабах имеется и в ряде европейских стран (Польша, Болгария, Югославия и др.).

Применение канифольно-скипидарных продуктов

Канифоль и скипидар применяются во многих отраслях народного хозяйства. Области применения их непрерывно расширяются. Как канифоль, так и скипидар используются в натуральном виде, а также и в виде многочисленных производных и служат исходным сырьем для многих химических синтезов. Основными потребителями канифоли являются бумажная, жировая, электротехническая, лакокрасочная, пластмассовая, резиновая, пищевая и другие отрасли промышленности.

В бумажной промышленности канифоль применяют для изготовления канифольного клея, которым проклеивают бумагу. Непроклеенная бумага пропускает чернила и плохо принимает типографскую краску. В среднем канифоль составляет от 1,3 до 1,6% веса в писчих и печатных бумагах.

В жировой промышленности канифоль применяется в мыловарении. При варке с каустической содой, а также с едким кали канифоль дает соли, которые называют канифольным мылом. Оно обладает большой моющей способностью, хорошо растворяется в воде, мылится и пенится. Входя в состав жировых мыл, оно улучшает их качество. Туалетные мыла содержат 10—15%, а хозяйственные — до 50% канифоли от их жировой основы.

В электротехнической промышленности канифоль используется в качестве диэлектрика при изготовлении изоляционных

материалов, а также в виде лака для покрытия частей машин и пропитки обмоток. Канифоль является основным компонентом в компаундах для заливки кабельных муфт, трансформаторов и др. В электротехнической промышленности важны электроизоляционные свойства канифоли. У живичной канифоли эти свойства выше, чем у экстракционной. Окисленная смола, получаемая из еловой серки, отличается высокими электроизоляционными свойствами и используется для пропитки обмоток и в масляных трансформаторах. Она применяется также в производстве граммофонных пластинок и в строительном деле как добавка к бетонам, чтобы придать им текучесть при заливке форм и гидроустойчивость. Канифольно-терпентинная промышленность осваивает выпуск специальной кабельной канифоли для электротехнической промышленности (полимеризованная канифоль, канифоль после термической обработки).

В лакокрасочной промышленности из канифоли изготавливают лаки. Канифоль хорошо растворяется в лаковых растворителях и является основой лаков. Для улучшения лакотехнических свойств часто применяют эфиры канифоли, например глицериновый, который называется эфиром гарпиуса. Соли (резинаты), полученные при взаимодействии смоляных кислот с такими металлами, как Са, Zn, Мп, применяются в качестве сиккативов.

В резиновой промышленности канифоль идет на изготовление галошного лака, линолеума, канифольного эмульгатора вместо некаля, а также вводится как пластификатор и смягчитель в технические резиновые изделия, чтобы придать им эластичность и морозоустойчивость (покрышки колес автомашин).

В производстве искусственных смол канифоль применяют для изготовления альбертолей. Кроме того, канифоль используют еще во многих отраслях промышленности:

в пищевой — для изготовления бутылочных смол, эмалировки пивных бочек и др.;

в металлургической — при лужении и пайке; размельченной канифолью посыпают ремни, шкивы, чтобы уменьшить скольжение;

в полиграфической — для изготовления типографских красок и чернил, а также для выработки художественных красок, цветных карандашей и т. д.;

в фармацевтической — при изготовлении хирургических пластырей и специальных мыл;

в текстильной — для изготовления протрав;

в строительной — для изготовления искусственной олифы и клея;

в машиностроительной — для точного литья из цветных металлов.

Канифоль применяют также в производстве креолина, консистентных и эмульсионных смазок, мастики для натирки паркетных полов, сургучей, липких лент для мух и т. д. Специаль-

ные сорта так называемой скрипичной канифоли используются музыкантами для натирки смычков.

Метиловый и этиловый эфиры смоляных кислот с успехом используются в качестве пластификаторов. Винилрезинат и аллилрезинат, обладая способностью сополимеризоваться со стиролом, используются в производстве пластических масс.

Нитрилы смоляных кислот являются хорошими пластификаторами для синтетического каучука и ванилевых смол.

Амины смоляных кислот применяются в качестве эмульгаторов для восков и асфальтоподобных продуктов, во флотационных процессах, при изготовлении антикоррозийных составов, инсектицидов, фунгицидов, керамических красок, в регенерации каучука и др.

Спирты (абиетиловый, гидроабиетиловый и др.) применяются в качестве пластификаторов, вспенивателей и моющих средств.

Скипидар используется в натуральном виде или в соединениях со многими другими веществами. Наиболее крупным потребителем скипидара является лакокрасочная промышленность, где он широко используется в качестве растворителя для лаков, разбавителя малярных составов и т. д. В текстильной промышленности скипидар применяют для протравки тканей перед нанесением краски, а также при приготовлении самой краски для ситцепечатания, чтобы устранить расползание красителей по материалу. Кроме того, скипидар как хороший растворитель жиров применяют в этой промышленности для обезжиривания шерсти при мойке.

В парфюмерной промышленности применяется терпентинное масло вместе с другими ароматическими веществами при изготовлении туалетных мыл, одеколонов, духов и др. Находящийся в скипидаре или получаемый из него терпеновый спирт — терпинеол имеет приятный запах сирени и широко используется в букетах душистых веществ.

Из высших сортов скипидара, богатых содержанием α -пинена, получают синтетическую камфару, которая имеет большое народнохозяйственное значение. Камфара применяется в производстве пластических масс для изготовления целлулоида, из которого получают фото- и киноплёнку, небьющееся стекло для автомобилей и самолетов, детские игрушки, пуговицы, расчески и т. д. Камфара служит флегматизатором для нитроцеллюлозы (бездымный порох). С давних времен скипидар используется в медицине натурально и в виде своих производных, например терпингидрата. Исследования последнего времени показывают, что скипидар вполне пригоден также в качестве жидкого моторного топлива как в чистом виде, так и в смеси с другими горючими. При ароматизации скипидара получают фракции, являющиеся хорошей присадкой к авиатопливам для повышения их октанового числа.

Скипидар и другие эфирные масла хвойных пород широко

применяются для дезинфекции воздуха в помещениях. Скипидар убивает бактерии в воде при концентрации его 1 на 75 000. Этим же свойством скипидара, очевидно, объясняется благоприятное действие соснового бора на больных туберкулезом.

Скипидар является исходным сырьем во многих химических синтезах, например при получении инсектицидов, которые применяются для уничтожения вредных насекомых. Скипидар применяют для изготовления сапожной мази, кремов и мастик для полов и т. д.

Сосновое флотационное масло, получаемое из экстракционного скипидара, применяется в горнорудной промышленности при добыче руд цветных металлов.

Как видно из краткого перечня областей применения канифоли и скипидара, эти лесохимические продукты идут на обслуживание главным образом культурных и бытовых запросов людей. При неуклонном повышении экономического благосостояния трудящихся и росте культуры населения в нашей стране спрос на канифольно-скипидарные продукты увеличивается с каждым годом.

А. ПИРОГЕНЕТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

Глава 2

ОСНОВЫ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

Разложить древесину под действием высокой температуры можно различными способами в зависимости от температурного предела нагрева, условий подвода тепла и вида применяемого теплоносителя.

Сухая перегонка древесины без доступа воздуха ведется в закрытой металлической реторте с внешним обогревом до конечной температуры 400—450°. Если древесина нагревается до 450° путем соприкосновения с предварительно нагретыми бескислородными газами, а не через стенку реторты (внешний нагрев), то такой нагрев называется внутренним.

В обоих случаях в результате нагрева из древесины выделяются парообразные и газообразные продукты разложения (парогазовая смесь), и остается древесный уголь. Если древесину хотят превратить в газообразное топливо, то древесного угля не получают, а благодаря взаимодействию его при высокой температуре с кислородом воздуха и водяным паром получают горючий газ и тепло для пиролиза древесины. Такой процесс называют газификацией, а образовавшаяся парогазовая смесь называется сырым генераторным газом.

В результате неполного горения в обычной топке с высоким слоем топлива продукты сгорания содержат много горючих элементов (окись углерода, метан и др.), что позволяет сжигать образовавшуюся смесь с некоторым теплотворным эффектом

(около 500 кал на 1 м³). Такие продукты сгорания называются полугазом.

Во всех описанных случаях осуществляется газовый нагрев, так как древесина нагревается непосредственно в токе проходящих газов или через стенку реторты в атмосфере парогазов.

Можно нагревать древесину в токе перегретого водяного пара и в среде жидкого теплоносителя под давлением, если последний кипит при низких температурах, или без давления, если он высококипящий. В этих случаях говорят, что нагрев производится паровым или жидким теплоносителем. Наконец, древесину можно нагревать твердым теплоносителем, например нагретым сыпучим материалом, который соприкасается с древесиной (обычно в измельченном виде).

Если древесину нагревают газовым или жидким теплоносителем до температуры начала экзотермической реакции (до 275°), такой процесс называют пироллизом (предварительный пиролиз).

Нагрев древесины газовым или твердым теплоносителем при высоких температурах (около 600—800°) называют высокотемпературным пиролизом.

В производственных условиях сухой перегонки дерева и газификации в настоящее время применяется газовый внешний и внутренний нагрев, поэтому общая характеристика и теоретические основы пиролиза излагаются в основном применительно к газовому нагреву.

Общая характеристика пиролиза древесины

Процесс разложения древесины под влиянием нагрева в бескислородной газовой атмосфере осуществляется в замкнутом сосуде (реторте), нагреваемом через стенки. В реторте имеется патрубок для вывода образующихся парогазов в конденсационное устройство с приспособлением для отделения жидкости от газа.

В ретору помещают древесину, загрузочное отверстие закрывают и аппарат нагревают, регулируя температуру при помощи пирометра, помещенного в реакционное пространство. Нагревают до 400—500°.

По внешним признакам и контрольным замерам процесс можно разделить на следующие стадии:

1. Сушка — из древесины выделяется только влага, практически 0—150°.

2. Собственно сухая перегонка (пиролиз). На этой стадии в дистилляте появляется ряд органических продуктов и выделяется газ. Обычно эту стадию относят к температурному интервалу 150—350°. Для этой стадии характерен еще так называемый экзотермический период, наблюдающийся при 275—285°.

когда процесс идет очень энергично, с явным выделением реакционного тепла.

3. Стадия прокали. Она характерна отделением от угля, образовавшегося в предыдущей стадии, небольшого количества смол (1,5—2%) и значительного количества неконденсируемых газов. Начало этой стадии 350—400°, конец же задается по производственным условиям и в промышленных установках обычно не превышает 400—550°.

На рис. 1 изображена диаграмма выхода жидких и газообразных продуктов пиролиза березовой древесины в лабораторной установке. Кривые температур внутри реторты (пунктирная) и снаружи ее показывают, что внутри реторты температура длительное время задерживается в пределах 120—130°, пока не закончится период сушки древесины. Затем температура быстро

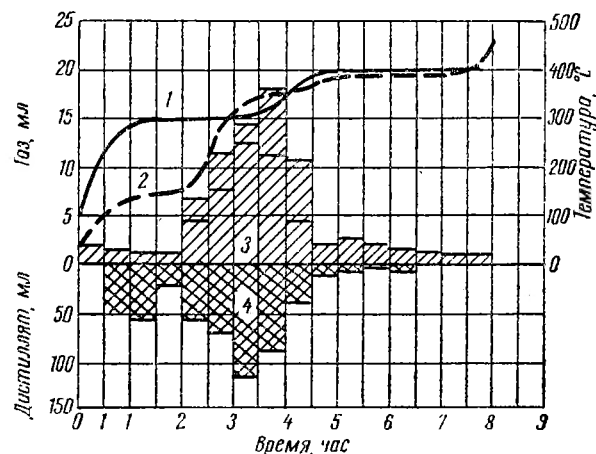


Рис. 1. Диаграмма пиролиза древесины:
1 — температура снаружи реторты; 2 — температура внутри реторты; 3 — количество газов; 4 — количество жидких продуктов

поднимается до 275°, когда начинается экзотермическая реакция, характеризующаяся превышением внутренней температуры над внешней и бурным выделением жидких и газообразных продуктов. После 400° происходит прокали угля, при которой количество летучих продуктов резко сокращается и постепенно уменьшается до минимума, когда гонка заканчивается.

В результате процесса образуются следующие первичные продукты: древесный уголь (около 30%), древесный сухопергонный газ (около 20%) и дистиллят (жижка) — около 50% от веса воздушно-сухой исходной древесины. Дистиллят быстро расслаивается на осадочную, или отстойную, смолу и прозрачный резко пахнущий водный слой цвета крепкого чая, называемый сырым древесным уксусом или отстоявшейся жижкой.

Первые же исследования первичного процесса показали, что:
1) каждый получающийся при распаде древесины продукт или группа продуктов по температуре имеет свое начало, максимум и конец образования;

2) максимумы — моменты наиболее интенсивного выделения продуктов — в основном лежат в температурных пределах экзотермического периода;

3) наряду с указанными стадиями процесса можно выделить еще предварительную стадию, лежащую между периодом сушки и экзотермическим периодом; эта стадия, если процесс прервать, дает так называемую поджаренную, или бурую, древесину и характерна в основном выделением кислородсодержащих газов (CO_2 и CO) и отщеплением ацетильных групп;

4) в процессе распада наряду с газом, жидкими и твердыми органическими продуктами выделяется около 18—26% (от сухой исходной древесины) реакционной воды;

5) на результаты процесса пиролиза влияют сырьевые и режимные факторы.

Характеристика первичных продуктов термического распада древесины

Жижка, или сырой древесный уксус, получающийся при обычной сухой перегонке, это 15—20%-ный раствор органических веществ в воде. Удельный вес 1,025—1,035. Кислотность жижки (содержание титруемых щелочью в пересчете на уксусную кислоту) колеблется в пределах от 7 до 12%.

В составе органической части жижки обнаружено около 380 индивидуальных химических веществ. Основные группы:

кислотная — жирные кислоты гомологического ряда уксусной кислоты (муравьиная, пропионовая, масляная, валерьяновая и т. д.) с преобладанием (75—80%) уксусной;

спиртовая — в основном метанол с примесью аллилового спирта;

эфирная — метилацетат, этилацетат и др.;

альдегидная — формальдегид, ацетальдегид, фурфурол, метилфурфурол, диметилацеталь и т. д.;

кетонная — ацетон, метилэтилкетон;

растворимая смола — фенолы, продукты их конденсации и другие сравнительно высокомолекулярные соединения.

В незначительном количестве присутствуют в ретортной жижке вещества углеводного характера и основания (пиридиновые, аммиачные, метиламин).

Количественно в средних цифрах можно принять содержание в жижке кислотной части 7—12%, древесноспиртовой (эфирная, альдегидная и кетонная группы) 3—5%, растворимых смол 5—7%.

Древесный уголь. Это пористое, хрупкое тело блестящего чер-

ного цвета с синеватым отливом в изломе, сохраняющее в известной мере структуру исходной древесины. Истинный удельный вес 1,4; удельный вес кускового угля из ели 0,25, сосны 0,27, березы 0,3—0,4.

Выжженный при конечной температуре 400° уголь из всех пород имеет примерно одинаковый состав органической массы: С—82,5%; Н₂—4%; О+Н—13,5%. Содержание углерода в древесном угле в зависимости от конечной температуры выжига колеблется в значительных пределах, достигая при очень высокой температуре (около 1600°) 99,7% от органической массы.

Зола в угле содержится 2,5—3,5%; в ее составе преобладают СаО, К₂О и Na₂О и, что очень характерно, весьма мало фосфора и серы.

Теплотворная способность угля 7000—8000 кал/кг.

Неконденсируемые газы. Древесный сухоперегонный газ горюч, хотя и содержит в своем составе около 50% СО₂.

Теплотворная способность суммарного газа, выделяющегося при пиролизе, $Q=800-1200$ кал/м³. Этот показатель резко изменяется по ходу процесса, что можно видеть из приведенной ниже табл. 1.

Таблица 1

Состав газа по периодам перегонки					
Ретортный газ	СО ₂	СО	СН ₄	С _т Н _п	Н ₂
Средний	59,0	34,0	3,5	0,5	3,0
Экзотермического периода	32,0	35,0	12,0	8,5	11,5
Конечного периода	26,0	20,5	19,0	14,5	20,0

Из этой таблицы следует, что по ходу процесса древесный сухоперегонный газ постепенно обогащается горючими компонентами, в том числе наиболее калорийными водородсодержащими.

Отстойная ретортная смола. Это вязкая черная жидкость с резким кисловатым запахом. Внешняя характеристика ее такова:

	Березовая	Буковая
d_{20}^4	1,056	1,069
η , %	10—12	11—13
Летучие кислоты, %	4,0	4,5

Более подробная физико-химическая характеристика всех пирогенных смол приведена в специальной главе о переработке древесных смол.

Теоретические основы пиролиза древесины

Древесина представляет собой очень сложный комплекс органических соединений, отличающихся в большинстве своем высоким молекулярным весом, поэтому и процесс ее распада чрезвычайно сложен и трудно поддается описанию и, тем более, расчету.

Несомненно, что в ходе процесса имеет место ряд последовательных и параллельных реакций, характеризующихся разрывом связей, существующих в исходном комплексе. В результате образуются новые вещества, многие из которых при данных условиях нестабильны, легко реагируют между собой, давая в конечном итоге сумму продуктов, фиксируемых конденсационно-охлаждающей системой.

Возможна еще категория реакций, связанная с вторичной диссоциацией продуктов термоллиза, происходящая в реакционном пространстве вследствие перегревов и каталитического влияния стенок реактора и поверхности коксового остатка.

Накопленный производственный опыт и проведенные в лабораторных условиях исследования позволили установить ряд зависимостей, определяющих влияние различных факторов на процесс пиролиза, а также связь между химическим составом древесины и продуктами ее термического распада.

На процесс пиролиза влияют различные факторы, но в первую очередь сырьевые и режимные.

Сырьевые факторы

Влажность. В производственных условиях для ретортного процесса существует определенный оптимальный уровень влажности (15—20%). Повышенная влажность приводит к следующим нежелательным последствиям:

- 1) разбавляется пиролизат (жизка), что осложняет и удорожает его дальнейшую переработку;
- 2) перегружается конденсационно-охлаждающая система ретортного цеха;
- 3) ухудшается качество угля (трещиноватость), особенно, если процесс ведется с повышенной скоростью или технологическая древесина находится в крупном куске;
- 4) расходуется больше топлива и увеличивается время оборота реторты.

При очень сухой древесине, с влажностью ниже оптимальной, в ретортах с внешним нагревом может произойти схватывание реторты, когда экзотермическая реакция быстро распространится на всю переугливаемую древесину. В результате в реакционном пространстве может быстро подняться температура и давление парогазов, что резко ухудшает условия процесса.

Для аппаратов с внутренним обогревом (циркуляционные печи и реторты, газогенераторы и топки-генераторы) нижнего предела влажности не существует, если не считать затруднений при передаче очень сухой древесины в шахту из сушилок, находящихся на линии топливоподачи. Повышенная же влажность также крайне нежелательна, так как весьма осложняет технологию переработки парогазовых смесей и в большинстве случаев приводит к образованию вредных сточных вод.

Порода древесины. Наши заводы работают преимущественно на березовой и буковой древесине, значительно реже на осиновой.

Если принять выход летучих кислот и спиртовых продуктов для березы и других твердолиственных за 100%, то эти выходы для мягколиственных составят приблизительно 75%, а для хвойных 50%. Выход суммарной смолы для всех пород (в весовом выражении) примерно одинаков с тенденцией к повышению у хвойных (сосна, ель) за счет имеющихся в них естественных смолистых веществ. Весовой выход угля в зависимости от породы древесины также колеблется в сравнительно небольших пределах (33—38%) и значительно больше зависит от режима пиролиза.

Гнили древесины. Выход основных продуктов пиролиза из древесины, поврежденной гнилью, падает, причем особенно резко снижается удельный выход, отнесенный к единице объема исходного сырья, а весовой выход изменяется значительно меньше. Изменения в химическом составе жижки зависят от типа гнили. При деструктивном типе (поражение целлюлозного комплекса) в жижке падает содержание кислот и веществ углеводного характера. При коррозионном типе (поражение лигнина) снижается в основном выход фенолов и их производных.

Особо неблагоприятно отражается гниль технологической древесины на качестве угля: снижается его механическая прочность и он приобретает повышенную способность к самовозгоранию.

Наличие коры. Древесная кора довольно резко отличается по составу от стволовой древесины, особенно у лиственных пород. В настоящее время этот фактор приобретает особо важное значение в связи с развитием энергохимических методов использования древесных отходов. Обычно содержание коры в щепе, полученной из неокоренных дров, составляет для ели 10—12%, для сосны 12—14%, для березы и осины 12—19%. В связи с усовершенствованием технологии предварительной подготовки древесного сырья на деревообрабатывающих и химических предприятиях (в частности, улучшение работы корообдирок) доля коры в составе древесных отходов, на которых основывается энергохимия, увеличивается до 40—60% и более.

Для заводов сухой перегонки наличие коры, особенно березовой, нежелательно, так как затрудняет процесс сушки, ухуд-

шает санитарное состояние биржи, замедляет процесс разложения и снижает качество угля. Однако окорка дров на заводах обычно не применяется.

Величина куска. Теоретически, чем мельче и равномернее измельчена древесина, тем мягче протекает процесс ее термического распада и тем выше выход жидких продуктов.

Это положение относится в той или иной мере ко всем видам нагрева, однако особое значение имеет для пиролиза в газовой среде. При больших кусках и особенно при наличии кусков разных размеров неизбежно развитие вторичных реакций в периферийной части куска и в реакционном пространстве. Первые могут доходить до крекинга органических веществ, идущих из глубины куска, на нагретой обуглившейся части его поверхности, вторые определяются разницей между температурой образования продуктов пиролиза и температурой реакционного пространства.

Большие куски древесины используются в производстве для первичных аппаратов всех типов. Для реторт и печей применяют не метровку и швырок, а тюльку (30—25 см), т. е. увеличивают торцовую поверхность. Дальше древесину не измельчают, так как это приводит к дополнительным затратам электроэнергии и рабочей силы, к потерям древесины в виде опилок, а также дает уголь, не отвечающий по размерам требованиям ГОСТ. Но измельчение древесины ведет к увеличению производительности пиролизных аппаратов.

Для генераторов и топок-генераторов применяется древесная щепа, однако и здесь степень измельчения имеет некоторый предел. Этим пределом является измельчение, которое приводит к уносу древесины из шахт и затрудняет движение газовых потоков в результате слеживания мелкой древесины. Так, до сих пор считается, что присадка опилок к щепе для аппаратов упомянутого типа не должна превышать 40—50%.

Режимные факторы

Переходя к режимным факторам, мы рассмотрим зависимость процесса от скорости обугливания, давления в аппарате, конечной температуры и среды, окружающей элемент древесины.

Скорость. На основании лабораторных опытов можно сделать вывод, что скорость процесса оказывает заметное влияние в основном на стадию распада, проходящую в интервале температур 260—290°. Интенсивная подача тепла в это время при измельченной древесине ведет к повышению выхода смолы и снижению выхода угля при практически не меняющихся выходах низкомолекулярных продуктов: кислоты, метанола, альдегидов.

Можно думать, что при медленном нагреве часть смолы коксует на поверхности угля, увеличивая его выход, и одновре-

менно кислород, находящийся в древесине, ассимилируется с водородом, давая воду, и с углеродом — CO_2 . При быстрой гонке резко увеличивается выход газов и уменьшается выход угля и жидких дистиллятов.

Большое влияние на выходы оказывает повышенное давление, образующееся при интенсивном нагреве внутри аппарата. Еще сильнее влияет в этом случае скорость вывода продуктов пиролиза из сферы реакции. Чем быстрее выводится смола, тем выше ее выход.

Давление в аппарате. Оно оказывает большое влияние на ход процесса термического распада. Например, при изменении давления от 200 атм до 5 мм рт. ст. выходы (на абсолютно сухую лиственную древесину) угля и метанола соответственно падают от 34 до 20% и от 3,1 до 1,2%, но возрастает выход уксусной кислоты с 5,7 до 9,4% и смолы от 0 до 37%. Одновременно при вакууме резко изменяется состав жижки: в ней появляется большое количество редуцирующих веществ и совершенно отсутствует осадочная смола.

Эти зависимости в аппаратах промышленного типа, в частности в ретортах, не используются, так как экономический эффект от их осуществления не окупит технологические осложнения, возникающие при организации высокотемпературного процесса в металлических аппаратах в условиях давления или вакуума.

При переработке древесины в аппаратах с внутренним нагревом поток газов и паров быстро выносит продукты пиролиза из сферы реакции и создает условия, близкие к пиролизу под вакуумом.

Конечная температура процесса. Продукты, выделяющиеся при пиролизе древесины, образуются в широком интервале температур. Каждый из продуктов имеет определенную температуру начала образования, свой максимум и конец образования. Максимумы подавляющего числа продуктов термического распада древесины относятся к температурному интервалу, соответствующему экзотермической реакции. Прерывая процесс, можно убедиться в этих соотношениях. Следует отметить температурные точки:

260°, когда древесина становится бурой, отдав конституционную и некоторое количество реакционной влаги, CO_2 , муравьиной и уксусной кислот; часть уксусной кислоты древесина отдает главным образом вследствие отщепления ацетильных групп от гемицеллюлоз;

400°, когда отделение основной массы жидких продуктов уже закончено.

Дальнейшее повышение температуры процесса (прокалка) приводит к отделению небольшого количества (1,5—2%) тяжелых смол, значительно увеличивает выход неконденсируемых газов (от 0,15—0,20 до 0,3—0,4 м³ N на 1 кг абс. сухой массы)

и дает уголь с возрастающим содержанием углерода (от 80 до 90—95%).

В газогенераторе прямого процесса и топке ЦКТИ коксовый остаток древесины газифицируется или сжигается до зольного остатка, при этом практически исчерпывающе прокаливается уголь при очень высоких конечных температурах.

Среда. Ход и результаты пиролиза в значительной степени зависят от среды, в которой находится нагреваемая древесина. Обычной, наиболее часто встречающейся на практике средой является газовая, или, точнее, парогазовая. В реторте древесина подвергается пирогенному распаду в слабом токе благодаря естественной конвекции продуктов ее же распада. В циркуляционных ретортах (печь Козлова, реторта Амзинского завода) средой являются неконденсируемые газы — продукты разложения древесины с примесью паров воды и небольшого количества органических веществ. Последние присутствуют в газе вследствие неполного их извлечения в циркуляционно-конденсационной системе. В газогенераторах и топке ЦКТИ средой служит генераторный газ, в котором содержится перегретый водяной пар, частично оставшийся от паровоздушного дутья, и в верхних слоях шахты — продукты пиролиза древесины нижних слоев. Все, что сказано выше о режимных факторах, относится к перечисленным типам парогазовой среды.

Несколько обособленно стоят процессы пиролиза, протекающие в среде перегретого водяного пара; водной и высококипящих нейтральных жидкостей. Разложение древесины в токе перегретого пара приводит к отщеплению метоксильных групп, резкому повышению выхода летучих кислот и альдегидов, появлению в дистилляте веществ углеводного характера, снижению выхода угля и полному отсутствию осадочной смолы. Пиролиз древесины в водной среде характерен, по сравнению с обычной сухой перегонкой, некоторым повышением выхода летучих кислот и угля. Выход смолы при этом резко падает. Предпиролиз в среде высококипящих углеводородов в комбинации с дальнейшим высокотемпературным процессом характеризуется повышенным выходом уксусной кислоты.

Связь между химическим составом древесины и веществами, находящимися в продуктах ее распада

Пиролиз лигнина

В настоящее время принято считать, что осадочная смола является в основном продуктом термического распада лигнина, а растворимая смола — полисахаридов. Химическая сторона термического распада лигнина изучена весьма недостаточно. Можно считать установленными только отдельные положения.

Термический распад лигнина начинается около 250°, экзотермическая реакция, по сравнению с исходной древесиной, занимает интервал от 350 до 450°. Очевидно, лигнин, имея ароматическое строение, более термостоек.

Для газа, выделяющегося при термическом распаде лигнина, характерна высокая калорийность, связанная с повышенным содержанием окиси углерода и углеводов (51% CO, 37% C_mH_n и 2% C_mH_n).

В составе смолы, полученной из лигнина, найдены: эвгенол, пирокатехин, фенол, *о*-крезол, гваякол, креозол, 2-метокси-4-винилфенол, 2-метокси-4-пропилфенол и пр., что подтверждает ароматическую природу лигнина и указывает на прямую связь с составом осадочной смолы.

При сравнении с результатами перегонки целлюлозы можно отметить, что лигнин дает в этом случае больше угля и смолы, а также высокий выход метанола, которого целлюлоза почти не дает.

Пиролиз целлюлозы

Этот процесс изучен в значительно большей степени. Однако он также зависит от многих факторов, как-то: продолжительности и температуры нагрева, состава окружающей среды, давления, степени полимеризации целлюлозы и чистоты исходного препарата. Считается, что целлюлоза начинает разлагаться при температуре 140—150°, однако при нагреве ее только до 100° в течение 58 часов заметно изменяется вязкость (в медноаммиачном растворе), значение медного числа, процент содержания α -целлюлозы и т. д. Можно предположить, что даже сухая целлюлоза в замкнутом пространстве с выкаченным воздухом при нагреве будет частично гидролизироваться за счет реакционной воды и выделяющихся органических кислот.

Пиролиз целлюлозы при нормальном давлении дает примерно такую картину распада исходного вещества: начало явно заметного процесса разложения около 250°; при 275° наступает экзотермическая реакция; отделение жидких продуктов заканчивается при 450—475°. Угля получается около 35—40%, воды 30—35%, смолы осадочной 5—10%.

В составе дистиллята найдены летучие органические кислоты, ацетон, метилэтилкетон, формальдегид, фурфурол, γ -валеролактон, ω -оксиметилфурфурол, фуран, метилфуран, ди-, три- и тетраметилфураны, мальтол и пр. Практически полностью отсутствует метанол. Получаются газы, главным образом кислородсодержащие (CO и CO_2).

Значительно более интересен процесс термического распада целлюлозы под вакуумом. В этом случае образуется 10% угля и 12% газов. Дистиллят содержит главным образом водный раствор уксусной кислоты и фурфурола, а начиная с 200° (при

$p=12\text{—}15$ мм рт. ст.) — быстrokристаллизующуюся пастообразную массу. Последняя представляет собой почти чистый левоглюкозан, с выходом до 60%.

Левоглюкозан обладает свойством переходить при пиролизе под нормальным давлением в продукты, характерные для разложения целлюлозы, т. е. смолу, кислоту, уголь, газы и т. д., поэтому можно предположить, что он является промежуточным продуктом обычной перегонки целлюлозы. В этом случае распад целлюлозы происходит по цепи: целлюлоза $\rightarrow$ β - α -глюкоза $\rightarrow$ левоглюкозан $\rightarrow$ обычные продукты сухой перегонки.

Эта точка зрения, являющаяся общепризнанной, в последнее время оспаривается некоторыми исследователями. Экспериментально установив, что большой выход левоглюкозана из целлюлозы (55—60%) имеет место лишь при определенной, с большой плотностью «упаковки» цепи макромолекул, они выдвигают новую гипотезу образования 1,6-ангидро-1,5-глюкопиранозы.

Согласно этой гипотезе процесс образования левоглюкозана при термолитизе целлюлозы в вакууме состоит из распада молекулы целлюлозы по 1,4- β -глюкозидным связям и последующей изомеризации полученного фрагмента цепи в молекулу левоглюкозана.

Весьма интересным в свете всех этих положений является то, что и в промышленных дистиллятах обнаружен левоглюкозан. В небольшом количестве он найден в ретортной буковой жижке и в довольно значительном количестве в так называемых кислых водах, образующихся в результате процесса газификации.

Разложение целлюлозы при повышенном (100 атм) давлении и в водной среде изучалось главным образом в связи с гипотезами о происхождении каменного угля. При длительном нагревании и высоких температурах вся целлюлоза переходила в уголь. При низких температурах и быстром нагреве вся целлюлоза переходила в раствор, сильно редуцирующий и содержащий преимущественно вещества углеводного характера.

Пиролиз гемицеллюлоз

Термином гемицеллюлозы принято обозначать легкогидролизуемую часть углеводного комплекса древесины, состоящую из гексозанов, пентозанов и полиуронидов.

Пиролиз гемицеллюлоз при атмосферном давлении дает картину, очень близкую к пиролизу целлюлозы. Чаще всего исследовали препарат, выделенный под действием слабой щелочи (5% NaOH) с последующим осаждением его метанолом. Таким образом, этот препарат, называемый камедью (в отличие от ксилана, более однородного углевода, который состоит из остатков α -ксиланозы) и состоящий из пентозанов, представлял в исследованиях всю гемицеллюлозную часть. В то же время при выделении его терялись ацетильные группы, вследствие чего выход

уксусной кислоты при пиролизе такого образца был ниже по сравнению с выходом ее при пиролизе целлюлозы.

При вакуумной перегонке ксилана был получен обычный выход летучих кислот, повышенный выход фурфурола и очень высокий выход сиропообразного вещества, по-видимому, ангидрида ксилозы.

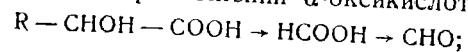
Ниже мы приводим несколько обобщенные данные по вопросу о том, из каких составных частей древесного комплекса получаются те или иные химические вещества.

Древесный уголь может быть получен по существу из любой части древесины, однако больше всего его получается из лигнина.

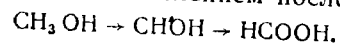
Уксусная кислота получается из холоцеллюлозы, т. е. из комплекса, включающего целлюлозу, пентозаны, гексозаны и полиуроновые кислоты. Следует отметить, что именно с холоцеллюлозой связано около 80% (до 99%) ацетильных групп. Несовпадение арифметической суммы количества кислоты, образующейся из составных частей древесины и самой древесины, очевидно, объясняется дезацетилированием препаратов при их выделении. Повышенный выход уксусной кислоты из древесины лиственных пород также объясняется значительно большим содержанием в них ацетильных групп. Дезацетилированные образцы березы и сосны дают при пиролизе приблизительно одинаковый выход уксусной кислоты (1,4 и 1,3%). Можно принять, что $\frac{2}{3}$ уксусной кислоты получается из гемицеллюлоз за счет отщепления ацетильных групп, а одна треть из остальной углеводной части, по-видимому, за счет частичного гидролиза клетчатки до глюкозы с последующим ее распадом и образованием кислоты.

Муравьиная и пропионовые кислоты, в отличие от уксусной, очевидно, связаны не с гемицеллюлозой, а с основным углеводным комплексом. Муравьиная кислота может получаться:

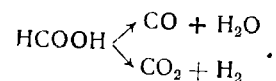
- а) как первичный продукт распада углеводного комплекса;
- б) при термическом разложении α -оксикислот:



- в) как продукт каталитической дегидратации метанола в формальдегид с последующим окислением последнего:



Следует отметить, что в условиях ретортного процесса муравьиная кислота по сравнению с уксусной малоустойчива и легко распадается:



На этом основании Классон предложил для определения степени развития вторичных реакций муравьинокислое число характеризующее процесс:

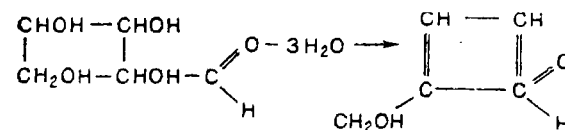
$$M.ч = \frac{H \cdot COON \cdot 100}{CH_3COON},$$

т. е. отношение выхода муравьиной кислоты к уксусной.

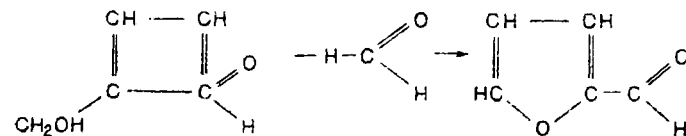
Происхождение содержащихся в дистиллятах пропионовой и масляной кислот пока еще нельзя достаточно достоверно описать. Известно только, что пропионовая кислота начинает появляться позже, чем муравьиная и уксусная, и несколько ранее, чем масляная.

Источником образования метанола считали лигнин и, в частности, содержащиеся в нем метоксилы, но было доказано, что далеко не все метоксильные группы лигнина расходуются на образование метанола. В то же время около 16% $OSCH_3$, содержащихся в древесине, связаны с холоцеллюлозой. Этого количества достаточно, чтобы выход метанола равнялся 1,3% на сухую массу. Так как метоксилы алифатических соединений отщепляются легче, чем метоксилы ароматических, можно приять, что большая часть метанола получается за счет метоксильных групп полиуроновых кислот, входящих в состав гемицеллюлоз, а остальное количество — за счет метоксильных групп лигнина.

Содержащиеся в пиролизатах альдегиды представлены главным образом фурфуролом, ацетальдегидом, формальдегидом и оксиметилфурфуролом. Образование фурфурола и оксиметилфурфурола можно представить как результат дегидратации гексоз и пентоз, образовавшихся в результате гидролиза части холоцеллюлозы, с последующим отщеплением от оксиметилфурфурола формальдегида по схеме

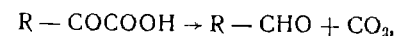
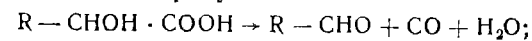


и далее



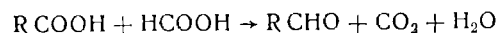
Этот простой и гипотетически правильный путь образования фурфурола пока экспериментально не подтвержден, так как при нагревании оксиметилфурфурола формальдегид не обнаружен.

Другие альдегиды образуются по схемам:

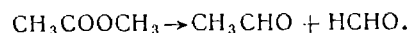


т. е. за счет первичных α -оксикислот и α -кетокислот, непосред-

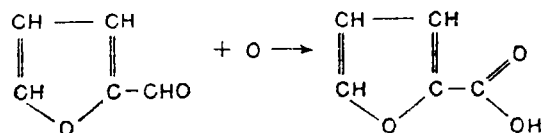
венно из углеводного комплекса. Равным образом протекают и реакции взаимодействия гомологов уксусной кислоты с муравьиной



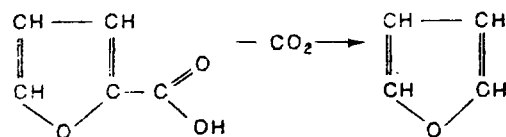
и термического распада сложных эфиров:



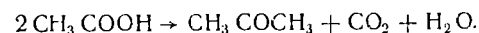
Наличие в гидролизате производных фурфурола, в частности α -метилфурана (сильвана), можно объяснить окислением



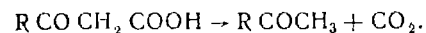
фурфурола до пироксизеовой кислоты, которая дает при декарбонизации фуран:



Из кетонов в пиролизатах присутствует ацетон, метилэтилкетон, метилпропилкетон и др. Принято считать, что кетоны, в частности диметилкетон, образуются в результате вторичных процессов. Действительно, при пиролизе древесины под вакуумом в продуктах распада ацетон отсутствует. При такой точке зрения легче всего представить образование ацетона по реакции

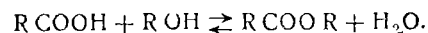


Высшие и смешанные кетоны подобным образом могут получаться из высших кислот гомологического ряда уксусной кислоты. Возможно образование кетонов и вследствие пиролиза β -кетокислот:



Сложные эфиры в пиролизатах представлены метилацетатом, метилформиатом, метилпропионатом и др.

Вероятно, образование их идет по реакции



Реакция обратимая и определяется константой равновесия:

$$K = \frac{C_{R\text{COOR}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{R\text{COOH}} \cdot C_{R\text{OH}}}$$

Эту точку зрения можно подтвердить повышением выхода эфиров в мягких условиях термолитиза (перегретый пар, газы) и снижением выхода при высокой влажности исходной древесины.

Реакционная вода неизбежно образуется при любом режиме термолитиза древесины и выход ее колеблется в незначительных пределах (18—26% от веса сухой массы). Вода начинает отделяться при температуре около 150° и достигает максимума в температурном интервале экзотермической реакции. Образуется вода в процессе многочисленных реакций как первичных, так и вторичных.

Механизм образования неконденсируемых газов и связь их с составляющими древесины мало изучен. Принято считать, что начало образования CO_2 около 180°, максимум при экзотерме и конец при 350—380°. Источником получения могут быть практически все части древесного комплекса, но в основном — углеводы. Окись углерода также образуется в результате многочисленных первичных и вторичных реакций. Замечена связь между температурой и скоростью нагрева древесины и выходом CO . Чем выше температура и темп ее повышения, тем больше выход CO .

Метан считают продуктом термического распада лигнина, он образуется за счет метоксильных групп последнего.

Водород (один из всех газов) отделяется от твердого остатка лишь начиная с 350°, в дальнейшем его количество возрастает, достигая максимума при 450°. Этот газ — продукт глубокого распада исходного вещества, который происходит в той фазе, когда древесина уже перешла в уголь.

Непредельные углеводороды (C_mH_n) состоят главным образом из этилена и в небольшом количестве выделяются из древесного угля при температурах в основном выше 350°.

Процесс нагрева древесины различными теплоносителями

При газовом нагреве тепло передается в основном путем конвекции внешней поверхности куска древесины. В поры куска парогазы не проникают. Наибольшей проникающей способностью обладает водород, но его содержание в парогазовых смесях при низких температурах начальных периодов пиролиза очень низкое. От внешней поверхности куска древесины тепло передается к внутренним слоям сложным путем, суммируясь из теплопроводности клеточных стенок, конвекции парогазов клеточных полостей, лучеиспускания от более нагретой клеточной стенки к противоположной, менее нагретой. При этом тепло передается сплошной полосой, подвергая одновременному термическому разложению все составные части клеточной стенки (гемицеллюлозы, целлюлозу и лигнин) при температуре,

понижающейся по мере приближения к центру куска. Таким образом, на поверхности куска может обугливаться древесина. В то время как внутри куска будет происходить еще сушка, которая предшествует началу пирогенетического распада.

При крупных кусках парогазы, образовавшиеся внутри куска, подвергаются дополнительному, более высокому нагреву при прохождении через внешние слои, что ведет к развитию вторичных реакций пиролиза. При достижении температуры начала экзотермической реакции может произойти обратная картина, т. е. внутри куска развивается температура более высокая, чем на его поверхности. Это возможно, когда пиролизу подвергается хорошо высушенная древесина. Чем меньше кусок, тем равномернее и быстрее прогревается древесина, так как увеличивается отношение внешней, воспринимающей тепло поверхности к весу древесины и уменьшаются радиусы глубины прогрева. Поэтому для создания более мягких температурных условий пиролиза и увеличения выхода таких продуктов пиролиза, как смола, требуется измельчать древесину и равномерно обрабатывать ее теплоносителем.

Вследствие низкой теплопередачи от газа к стенке (большое термическое сопротивление пограничной газовой пленки) поверхность древесины и газовая среда имеют значительную разницу в температуре. Для увеличения теплопередачи от газа к древесине необходимо увеличивать эту разницу или увеличивать скорость прохождения газов. При увеличении скорости движения газов уменьшается толщина пограничной газовой пленки и теплопередача улучшается. Газы при высоких температурах из-за увеличивающейся вязкости обладают значительной липкостью, что приводит к утолщению пограничной пленки, т. е. увеличению термического сопротивления и, соответственно, разницы в температуре среды и стенки, увеличивая жесткость нагрева. Ускорение процесса путем увеличения разницы в температуре древесины и греющих газов приводит к развитию вторичных реакций распада продуктов, выделившихся из древесины.

Для создания более однородных температурных условий пиролиза неоднократно проводились опыты сухой перегонки в токе водяного пара. При этом были получены более высокие выходы уксусной кислоты, достигающие удвоенных значений по сравнению с обычным способом пиролиза. Пиролиз идет почти без образования смолы и газов, если температура пара равна 280° и древесина измельчена до мелкой щепы или опилок. На крупные куски древесины пар влияет значительно меньше, поскольку глубина обработки древесины паром не превышает 1 см.

При изучении изменения состава древесины при обработке ее паром оказалось, что наименее термостойкой частью древесины являются гемицеллюлозы: они разрушаются в большей степени, затем целлюлоза и меньше всех лигнин. Но во всех

опытах, даже при самых низких температурах обработки (до 200°), одновременно с уменьшением количества гемицеллюлоз наблюдалось и уменьшение содержания целлюлозы и лигнина. Отсюда можно сделать вывод, что при нагреве перегретым паром (так же, как и газом) тепло распространяется сплошной полосой, подвергая деструкции все слои клеточных стенок одновременно.

Использовать повышение выхода кислот при перегонке древесины с паром не удалось из-за сильного разбавления дистиллята конденсатом водяного пара. При снижении расхода пара (менее 2 кг на 1 кг абс. сухой древесины) выход ценных продуктов резко снижается, при этом минимуме расхода пара концентрация кислот в дистилляте не превышала 2%, что делало нерентабельной его переработку.

Повышение выходов при использовании водяного пара объясняется тем, что ускоряется вынос ценных продуктов из реакционного пространства и задерживается развитие реакций вторичного распада. Кроме того, при соприкосновении водяного пара с капиллярной системой древесины на поверхностных слоях ее возможна конденсация пара, что создает условия для термического разложения в кислой водной среде. При этом реакции разложения происходят в первую очередь в слоях клеточной стенки, которые расположены с внутренних сторон клеточных полостей и состоят преимущественно из нетермостойких гемицеллюлоз, легко отщепляющих ацетильные группы и часть связанных с ними метоксильных групп, образуя соответственно уксусную кислоту и метиловый спирт.

При мокром обугливание древесины (исследования Швальбе) смола и газы не образуются, что наблюдается и при перегонке с паром.

Способ перегонки с паром нашел некоторое практическое применение в непрерывнодействующей углевыжигательной печи проф. В. Н. Козлова, где газовый теплоноситель очень сильно обогащается перегретым водяным паром.

Желание сохранить преимущества мягких температурных условий перегонки с водяным паром и одновременно устранить отрицательную сторону процесса, т. е. разбавление дистиллята, привело к опытам пиролиза древесины в токе паров различных органических жидкостей, не смешивающихся с водой и легко отделяющихся от дистиллята.

При перегонке древесины в токе паров бензола, ксилола и керосина были получены выходы кислот, близкие к выходам при перегонке с водяным паром, но с концентрацией кислот в дистиллятах от 8 до 14%, что соответствует обычной жижке хорошего качества.

При проведении в одинаковых условиях опытов с вводом водяного пара существенной разницы в выходах не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии какой-либо значительной гид-

ролизующей роли водяного пара. По-видимому, водяной пар, так же как и пары других жидкостей, оказывают лишь физическое воздействие, ускоряя отгонку продуктов пиролиза и выравнивая температуру в поверхностных слоях древесины.

Рентабельность процесса пиролиза древесины в токе паров органических растворителей определяется потерями последних при их превращении в пар. Обычно высококипящие растворители перегоняют с водяным паром для снижения температуры перегонки и уменьшения потерь от крекирования и осмоления. Оказалось целесообразным погрузить перегоняемую древесину полностью в среду жидкого органического теплоносителя и вести отгонку его вместе с гигроскопической и далее реакционной водой, получающейся при термическом разложении древесины.

Таким образом, процесс перегонки древесины с жидким теплоносителем в первой стадии подобен процессу отгонки влаги из навески древесины при определении ее влажности по Дину и Старку с ксилолом или другой высококипящей и несмешивающейся с водой жидкостью.

Длительность отгонки влаги из навески древесины, залитой ксилолом, обычно не превышает 30—40 мин, в то время как для газовой сушки такой же навески древесины в сушильном шкафу требуется затратить несколько часов. Большая скорость отгонки влаги в жидкой среде обусловлена тем, что коэффициент теплопередачи в этом случае во много раз больше, чем в газовой среде. В зависимости от скорости газа коэффициент теплопередачи от газа к стенке колеблется примерно в пределах 10—5 кал, в то время как при теплопередаче жидкой среды к стенке этот коэффициент возрастает до значений 300—2000, в зависимости от состояния жидкости и ее вязкости. Для передачи одного и того же количества тепла разность температур древесины и жидкой среды должна быть во много раз меньше, чем древесины и газовой среды. Таким образом, при жидкой среде значительно больше возможности интенсифицировать нагрев, что при газовой среде ограничено высоким термическим сопротивлением пограничной газовой пленки и необходимостью создания жесткого нагрева, т. е. большой разности температур газа и древесины.

Кроме того, как указывалось выше, при газовом нагреве тепловоспринимающей поверхностью является только наружная поверхность кусков древесины, поскольку газы не проникают внутрь куска. При жидкостном нагреве тепло воспринимается не только внешней, но и огромной внутренней поверхностью капилляров древесины, куда проникает жидкий теплоноситель. Если погрузить древесину в керосин, то сразу можно наблюдать выделение пузырьков воздуха, вытесняемого из куска теплоносителем. При небольшой величине куска и наличии открытых сосудов, например в древесине лиственных пород, по мере нагрева в жидкой среде устанавливается циркуляция теплоносителя,

который в горячем виде втягивается по самым узким капиллярам внутрь куска и в охлажденном виде выбрасывается наружу по более широким капиллярам вместе с выходящими из куска парогАЗами. При этом нагревается в первую очередь слой древесины, соприкасающийся с внутренними полостями клеток, которые состоят преимущественно из гемицеллюлоз.

При одновременном и равномерном отщеплении ацетильных групп в каждый данный момент получается большой выход кислот, достигающий концентрации 25—30%, потому что кислоты не разбавляются реакционной водой, которая получается только из гемицеллюлоз. При газовом же и паровом нагреве одновременно с гемицеллюлозой разлагается целлюлоза, выделяя много реакционной воды. При пиролизе с газовым нагревом березовой древесины, предварительно высушенной до абсолютного сухого состояния, кислотность дистиллята не превышает 12—15%.

Нагрев древесины твердым теплоносителем, в качестве которого использовался древесный уголь, изучен еще очень мало. Лабораторные опыты пиролиза древесной щепы с древесным углем, использованным в качестве твердого теплоносителя, показали, что выходы ценных продуктов по сравнению с обычной сухой перегонкой остаются почти неизменными, но удельная производительность пиролизного аппарата возрастает во много раз, поскольку порошкообразный теплоноситель, перемешиваясь со щепой, равномерно обогревает всю ее внешнюю поверхность. Если при этом поверхность щепы, воспринимающая тепло, остается примерно одинаковой с поверхностью при нагреве в газовой среде, то по сравнению с последней теплопередача сильно возрастает благодаря непосредственному восприятию тепла от горячего сыпучего теплоносителя путем теплопроводности и особенно лучеиспускания.

Процесс пиролиза с твердым теплоносителем особенно удобен при высоких температурах пиролиза, когда передача тепла через стенку затруднительна из-за низкой теплопроводности огнеупорных материалов стенки (шамот) или высокой стоимости жароупорной стали. Удельная производительность аппаратов с твердым теплоносителем значительно выше, чем при пиролизе с газовым теплоносителем, благодаря большой разности температур между теплоносителем и топливом и быстрой передаче тепла теплопроводностью и лучеиспусканием.

В зависимости от формы реактора при пиролизе с твердым теплоносителем продукты разложения или проходят через толстый слой теплоносителя и топлива, в котором они подвергаются значительному крекингу, или при пиролизе в тонком слое удаляются сразу в конденсационную систему с минимальным временем пребывания в реакторе. В последнем случае резко увеличивается выход смол, которые сохраняются от вторичного пиролиза.

В технологии переработки ископаемых видов топлива применяется процесс предварительной тепловой обработки топлива нагревом до 250—300° для облагораживания и подготовки к дальнейшей переработке. Такой процесс называется берти-нированием. Топливо подсушивают и подвергают начальной стадии термического разложения с выделением газов, состоящих из CO_2 и частично CO . При такой обработке из топлива удаляется часть кислородсодержащих соединений, в результате чего топливо обогащается углеродом и становится высококачественным сырьем для дальнейшей термической переработки. Все затраты при этом окупаются повышением качества топлива.

Аналогичный процесс целесообразен для предварительного облагораживания сырой древесной щепы. Если последнюю подсушить в горячих дымовых газах, то можно удалить основную часть влаги и довести щепу до бурого состояния. При дальнейшей переработке такой щепы, например методом газификации, к. п. д. газогенератора будет более высоким, калорийность газа повысится, увеличится выход смолы, что должно оправдывать затраты на предварительную тепловую обработку.

Ацетильные и метоксильные группы могут отщепляться с образованием уксусной кислоты и метилового спирта при разрушении гемицеллюлозы при сравнительно низкой температуре, когда древесина еще не обугливается. Например, известно, что на заводах сухой перегонки раньше получали так называемые поджаренные полуобугленные бурые дрова для самоваров и одновременно значительное количество уксуснокальциевого порошка.

На современных заводах сухой перегонки древесины производительность ретортных цехов определяется в значительной мере степенью подсушки дров. Поэтому интенсификация сушки является задачей, связанной непосредственно с интенсивностью ретортного процесса. Одним из сильных факторов ускорения сушки является повышение температуры теплоносителя. Поэтому большой интерес в настоящее время вызывает высокотемпературная сушка древесины в токе газов, нагретых до 600—800°. По своей сущности этот процесс является предварительным пиролизом, так как наряду с испарением влаги при этом происходят и процессы начального термического распада топлива.

Большое разбавление ценных продуктов пиролиза дымовыми газами затрудняет их улавливание, поэтому все затраты на предпиролиз должны оправдываться повышением качества щепы для ее более эффективной переработки.

Наиболее важен предварительный пиролиз в том случае, когда при переработке древесины необходимо получить продукты с большой разницей в температуре их образования. Так, чтобы получить из древесины светильный газ или высокотемпературные смолы, необходимо вести пиролиз при температуре

около 700—800°, когда большинство других ценных продуктов (кислоты, спирт, эфиры и пр.) подвергаются значительному крекингу. Поэтому целесообразно последние выделить при низких температурах пиролиза, после чего полученную бурую древесину подвергнуть второй стадии пиролиза при высокой температуре. Общий выход продуктов в этом случае повышается и возрастает теплотворная способность газов.

Изложенные выше особенности нагрева древесной щепы в жидком теплоносителе (керосин, дизельное топливо) позволяют провести получение бурой древесины, как облагораживание, более рационально, так как затраты при этом оправдываются получением концентрированного погона дистиллята.

Изучение предварительного пиролиза березовой древесины в среде керосина при температуре до 275° показало, что гигроскопическая вода отделяется в пределах 100—220°, крепкая жижка с кислотностью до 25—30% отгоняется до 275°. После слива оставшегося в реторте и отгонки впитавшегося в щепу керосина с водяным паром получается сухая, негигроскопическая бурая древесина, с выходом около 80% от веса сухой исходной древесины. Выход газов составляет около 2% и выход крепкой жижки около 18%.

Химический анализ полученной бурой древесины показал, что из нее можно получить почти полный выход целлюлозы и лигнина и что потеря 20% первоначального сухого веса древесины происходит вследствие разрушения пентозанов. Таким образом, в процессе предварительного пиролиза удается подвергнуть пирогенетическому разложению в основном гемицеллюлозную часть древесины с сохранением весового выхода целлюлозы и лигнина. При нагреве в газовой или паровой среде, как уже отмечалось выше, в самом начале пиролиза одновременно с разложением пентозанов обычно происходит и разложение целлюлозы.

Особенностью жидкого нагрева являются мягкие условия пиролиза, что характеризуется небольшим выходом газа (2%), состоящим в основном из CO_2 и CO , и получением нового вида пленкообразующей смолы, образующейся в процессе пиролиза в кислой среде при конденсации фенолов и альдегидов. Основная часть этой смолы остается в порах бурой древесины, откуда она может быть извлечена экстракцией ацетоном или спиртом. Меньшая часть (около 2% от древесины) такой смолы переходит в дистиллят (крепкую жижку). Смола имеет, по видимому, первичный характер, так как при нагреве ее происходит экзотермическое разложение с образованием хрупкого пека.

Предварительный пиролиз можно комбинировать с дальнейшим использованием бурой древесины путем гидролиза, варки на целлюлозу или пластификацией. Лабораторные опыты показали принципиальную возможность из бурой древесины, представляющей собой целлолигнин, путем гидролиза ее концентри-

рованной соляной кислотой получать выход глюкозы, близкий к теоретическому.

В процессе предварительного пиролиза при обработке исходной древесины соляной кислотой или другим катализатором можно получить значительные выходы фурфурола, не загрязненного продуктами пиролиза.

При натронной варке из бурой древесины можно получить целлюлозу. Возможно сочетание предпиролиза с получением древесно-волокнистых плит.

Предварительный пиролиз можно сочетать также с дальнейшим пиролизом бурой древесины в газогенераторах, топках ЦКТИ, в ретортах с температурой нагрева до 400° и в печах высокотемпературного пиролиза.

Глава 3

ТЕХНОЛОГИЯ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

Заводы сухой перегонки древесины в СССР используют в качестве сырья специально заготавливаемые дрова лиственных пород чаще всего метровой длины. На бирже сырья завода дрова подвергаются естественной сушке, после чего их разделяют на швырок или тюльки (отрезки длиной 200—300 мм) и загружают в сушила и реторты. Дрова на биржу завода доставляют по железной дороге или молевым сплавом.

Укладывают дрова на бирже обычно в виде полениц шириной 2 м, высотой 2,2 м и длиной не более 30 м. Три поленицы, уложенные с интервалом 0,5 м, образуют штабеля, расстояние между которыми должно быть 5 м. Проходы между поленицами и штабелями желательно делать в направлении господствующих ветров для лучшей просушки дров. Между штабелями прокладывают железные дороги узкой колеи, по которым дрова в вагонетках доставляются на разделку.

Перегрузка и перевозка дров требует большой затраты рабочей силы. Наибольшее число рабочих на заводах сухой перегонки древесины падает на биржу. Поэтому в настоящее время важно механизировать все эти тяжелые и трудоемкие операции. В последнее время рекомендуется применять на биржах кучевое хранение дров, что дает возможность наиболее просто механизировать погрузочно-разгрузочные работы по сравнению с хранением в штабелях.

Поскольку в кучах дрова будут сохнуть медленнее, рекомендуется устраивать кучи небольших размеров (высотой не более 8—9 м и шириной 25 м) и для лучшего проветривания внутри делать проходы.

Огромной сырьевой базой для заводов пирогенетической переработки древесины являются отходы лесной и деревообраба-

тывающей промышленности. В связи с новой прогрессивной технологией лесозаготовок, с вывозкой из леса деревьев с кроной на нижних складах леспромхозов скапливаются большие количества древесных отходов в результате разделки древесины на товарные сортименты, а также при ее первичной механической переработке. И на деревообрабатывающих предприятиях также скапливается много древесных отходов в виде опилок, реек и др.

Заводы сухой перегонки требуют высоких капиталовложений. В связи с тем, что в деревообрабатывающей и лесозаготовительной промышленности имеются тысячи точек, где нужно перерабатывать отходы, потребуется очень много таких заводов. Чтобы решить задачу массового строительства заводов сухой перегонки различной мощности, нужно резко снизить высокую стоимость их строительства и повысить экономическую эффективность производства. Стоимость строительства заводов можно снизить благодаря максимальной унификации оборудования и зданий, что представляется как серийный выпуск заводов, подобно изготовлению паровых котлов, комбайнов и другого оборудования.

Если монтаж оборудования вести одновременно с его изготовлением при серийном изготовлении в хорошо организованном потоке, то и монтажные работы будут стоить значительно дешевле. Но для этого размеры оборудования в собранном виде, а также отдельные блоки его не должны превышать допустимый габарит железнодорожных перевозок и в смонтированном виде должны отличаться достаточной транспортабельностью, чтобы было удобно доставлять их к месту работы.

Для того чтобы оборудование было малогабаритным, но высокопроизводительным, технологический процесс должен основываться на самых интенсивных методах производства.

При наличии малогабаритной аппаратуры можно отказаться от дорогостоящих зданий производственных корпусов, заменив их разборными крышами и стенами, входящими в состав каркасной конструкции, в которой располагается оборудование. При этом можно отказаться от обычно принятого расположения аппаратуры, когда вокруг каждого аппарата оставляются обширные проходы. Аппараты можно расположить вплотную друг другу, но так, чтобы каждый из них можно было извлечь для ремонта и с достаточными удобствами обслужить технологический процесс от центрального пульта управления, снабженного контрольно-измерительными приборами дистанционного действия.

Из общезаводского оборудования наиболее громоздким и дорогим является паровое хозяйство, поэтому в технологии необходимо предусматривать максимальное сокращение расхода пара.

Наконец, можно достичь большой экономии в капиталовложениях, если ориентироваться на древесные отходы, а не на специально заготавливаемые технологические дрова. В этом случае древесный уголь необходимо брикетировать, но зато значительно

сокращаются расходы на изыскание, проектирование и освоение сырьевой базы и устройство биржи. Значительно сокращаются, а во многих случаях совсем отпадают расходы на культурное и жилищное строительство, так как отходы поступают от предприятия, уже обеспеченного благоустроенным поселком, а если и потребуются некоторое его расширение, то это стоит дешевле, чем создание нового поселка.

Для сухой перегонки наиболее подходящими являются листовые породы, дающие большие выходы уксусной кислоты и спиртовых растворителей. Поэтому часто на заводских биржах укладывают отдельно древесину технологическую, т. е. идущую в пирогазетическую переработку, и топливную, т. е. используемую только как топливо в топках реторт, паровых котлов и др.

В некоторых случаях целесообразно топливную древесину использовать энергохимически, т. е. газифицировать ее, улавливая конденсаты, и перерабатывать их на заводе в товарные продукты.

Путем устройства центральной газогенераторной станции можно централизовать распределение топливного газа и сократить расход рабочей силы на обслуживание отдельных дровяных топок.

Во многих случаях целесообразно вместо древесного топлива для отопления реторт, печей и котельной использовать привозное минеральное топливо, а топливную древесину можно использовать на изготовление древесно-стружечных плит и других изделий.

Сушка дров

Высокая влажность древесины, подвергающейся пирогазетическому разложению, значительно понижает эффективность процесса. На заводах при переработке сырых дров в периодических аппаратах первые поганы дистиллята, содержащие небольшое количество кислот (до 2—3%), собирают отдельно и в переработку не пускают или выпускают в воздух в виде паров. Полностью отделить гигроскопическую влагу в процессе сухой перегонки дров в газовой среде очень трудно из-за неравномерности нагрева. Даже в малых кусках (щепа) при переугливлении наружных слоев внутри их продолжается процесс сушки и влага неизбежно попадает в дистиллят.

В связи с этим сырые дрова целесообразно предварительно подсушивать до относительной влажности (14—20%). Искусственной сушке должна предшествовать естественная, которую желательно доводить до равновесной влажности.

Искусственная сушка технологической древесины до более низкой влажности или до абсолютно сухого состояния связана с большими трудностями, так как для удаления в газовой среде последних остатков влаги из древесины требуется большая дли-

тельность процесса, удельная производительность сушила в это время резко падает и во многих случаях оказывается более экономичным оставить эту влагу в древесине.

Общая продолжительность процесса пиролиза в основном определяется периодом сушки древесины и ее нагрева до начала экзотермической реакции разложения, когда скорость пиролиза становится очень большой. Поэтому искусственная сушка технологической древесины является обязательной стадией современных аппаратов для сухой перегонки дерева.

На сушку и нагрев древесины уходит большая доля времени всего оборота. Таким образом, повышение производительности аппаратов пиролиза древесины во многом зависит от увеличения скорости сушильного процесса.

На заводах сухой перегонки применяется искусственная сушка дров обычно теплом отходящих дымовых газов от котельной или от ретортных топок. Иногда для сушильной камеры сжигают топливо в специальных топочных устройствах.

Конструкция сушила определяется размером кусков технологической древесины и принятым способом транспортирования сырья в процессе его обработки. Так, в вагонных ретортах дрова перемещаются в решетчатых вагонетках, которые и определяют туннельный (коридорный) тип сушила. Измельченную древесину (как сыпучий материал) целесообразнее сушить в барабанных, шнековых, вертикальных столбиковых и других сушилках с перемешиванием материала. Крупные куски древесины однородных размеров тоже можно рассматривать, как сыпучий материал. Например, круглые дрова, распиленные на отрезки длиной около 200—300 мм, можно с успехом сушить в вертикальных сушилах с перемещением материала под влиянием собственного веса. Таким образом, для сушки крупных кусковых материалов (дров и тюлек) и равномерно измельченных сыпучих материалов (щепа, опилки, стружка) можно применять общеизвестные сушила.

В туннельных сушилках теплоноситель (нагретый воздух или горячие дымовые газы) перемещается вдоль туннеля и нагревает и высушивает его, соприкасаясь с высушиваемым материалом в основном по наружной поверхности решетчатых стенок вагонетки. Внутри дров в вагонетке вследствие испарения влаги создается несколько повышенное давление, и дымовые газы, в небольшой степени проникая в толщу дров, омывают вагонетку главным образом снаружи, двигаясь по свободным промежуткам между вагонеткой и стенами сушила по направлению наименьшего сопротивления. В сушилах системы Грум-Гржимайло теплоноситель проходит через дрова сверху вниз благодаря гидростатическому давлению горячих газов над вагонеткой и специальной вертикальной укладке дров с значительным свободным пространством между отдельными поленьями для движения газов.

При перегонке сланцев в туннельных сушилках применяются вагонетки со сплошными стенками и днищем, в котором оставлено отверстие для продувания вентилятором теплоносителя через загруженные куски сланца.

Аналогично устроены вагонетки на некоторых заводах сухой перегонки древесины в Югославии. Там вагонетка имеет сплошные боковые стенки и решетчатое дно, через которое проходят дымовые газы и омывают всю поверхность дров.

При медленном движении теплоносителя вдоль туннеля в обычных сушилках происходит некоторое расслаивание газов, на что указывают замеры температур. Вследствие этого в верхних слоях вагонетки дрова высушиваются быстрее, соприкасаясь с более горячими и легкими газами, и, наоборот, внизу вагонетки они сохнут медленнее, поскольку там протекает более холодная и тяжелая часть теплоносителя.

Для дров, распиленных на тюльки, применяются вертикальные шахтные сушилки, через которые равномерно протягивается теплоноситель, омывающий всю поверхность тюлек, перемещающихся по сушилу сверху вниз под влиянием собственного веса. В этих сушилках сушка идет значительно скорее, чем в туннельных, так как в теплообмене между газами и древесиной участвует значительно большая поверхность дров, чем в вагонетках.

Для равномерно измельченной древесины (опилки, щепа и другие отходы) применяются сушилки, в которых материал хорошо перемешивается и его отдельные частички соприкасаются с теплоносителем. К таким сушилкам относятся барабанные, шнековые, шахтные и др. Часто применяются пневматические сушилки.

В барабанных сушилках материал пересыпается внутри барабана, образуя значительную поверхность. Свободное сечение для прохода газов при этом остается большим, а скорость газов и соответственно сопротивление движению газов, а также расход электроэнергии на вентилятор относительно невелики. Газы и материал могут двигаться относительно друг друга как прямо-током, так и противотоком.

В шнековых сушилках материал пересыпается по неподвижному барабану при помощи вращающегося лопаточного шнека, а в то же время внутри барабана проходит теплоноситель параллельно движению материала или противотоком. Вследствие узкого сечения для прохода газов скорость их может быть значительной, что приводит к большим сопротивлениям и уносу мелкого материала из сушилки.

В шахтных столбиковых сушилках для опилок и щепы устраивается перекрестное движение материала и теплоносителя. Щепа опускается сверху слоем небольшой толщины по наклонным решетчатым стенкам, через которые продувается теплоноситель перпендикулярно потоку щепы. При этом можно создавать большую разность температур и так же, как при прямотоке, дости-

гать интенсивной сушки. Для более полного использования теплоносителя можно несколько раз продувать через щепу, заставляя его менять направление и обрабатывать вышележащие слои. В этом случае соотношение потока щепы и теплоносителя получается противоточным с той только разницей, что путь теплоносителя при этом становится зигзагообразным. Аналогичным образом можно сушить щепу, неподвижно лежащую тонким слоем на горизонтальной решетчатой поверхности.

Пневматические сушилки отличаются высоким удельным расходом энергии, так как в их трубопроводах необходимо создавать большие скорости транспортирования щепы. Поэтому пневматическую сушку применяют только в тех случаях, когда невозможно применить другие, менее энергоемкие транспортеры и когда совмещают сушку с транспортированием: например, при сжигании подсушенного гидролизного лигнина или при использовании пневматического принципа в технологии производства (сушка стружек в производстве плит).

Интенсификация сушильных процессов в значительной мере определяется конструктивными особенностями сушилки, но все же в качестве общих методов интенсификации для всех типов сушилок можно указать на следующие:

1. Повышение температуры теплоносителя — наиболее мощное средство интенсификации сушильного процесса. Но при этом в качестве теплоносителя необходимо применять бескислородные дымовые газы, так как при наличии кислорода повышение температуры выше 150° приведет к воспламенению древесного материала.

Сушить при высоких температурах можно очень влажные материалы при сравнительно коротком времени взаимодействия их с теплоносителем. Древесина не успевает нагреться до высоких температур, когда начинается ее термическое разложение.

Процесс сушки при высокой температуре ускоряется благодаря увеличению разности температур между древесиной и теплоносителем, что увеличивает количество переданного тепла. Этому способствует также увеличение коэффициента теплопередачи от газов к древесине ввиду роста лучеиспускающей способности газов. Сушка ускоряется также вследствие уменьшения вязкости влаги при повышении температуры, что способствует ускорению диффузии влаги через поры древесины.

2. Важным фактором интенсификации сушки является увеличение поверхности контакта между теплоносителем и материалом. Этого можно достичь путем измельчения материала, что увеличивает внешнюю поверхность и укорачивает пути, по которым диффундирует влага в процессе сушки. Увеличить поверхность контакта можно еще путем лучшего перемешивания материала, так как под поверхностью контакта понимается не вообще внешняя поверхность материала, а именно та часть поверхности, которая соприкасается с омывающим

теплоносителем. Например, у опилок большая поверхность, но если их не перемешивать, то при очень малой теплопроводности опилок высушить их будет трудно даже при очень высокой температуре теплоносителя, так как опилки со стороны теплоносителя могут обуглиться, оставаясь сырыми в толще слоя. Поэтому конструкция сушилки будет тем лучше, чем больше теплоноситель соприкасается с поверхностью материала.

3. При выборе метода сушки следует выбрать и теплоноситель, так как, кроме обычного газообразного (воздух, дымовые газы), может быть использован и жидкий теплоноситель. В деревообрабатывающей промышленности СССР получил некоторое распространение способ сушки деталей в петролатуме. Это отходы масел из нефти с температурой плавления 55° . Деревянные детали в петролатуме, нагретом до температуры $105-130^{\circ}$, сохнут быстрее в 5 раз, чем при обычной камерной сушке, а в некоторых случаях даже в 15 раз.

Петролатум проникает в поры деревянных деталей на очень небольшую глубину. Ускорение сушки объясняется главным образом увеличением коэффициента теплопередачи к древесине от жидкой среды по сравнению с теплопередачей от газообразного теплоносителя, которая, как известно, очень мала.

В США проф. Андерсен предлагает сушить древесину в среде ацетона с большой скоростью при его минимальных потерях, одновременно экстрагируя смолистые вещества.

Если жидкий теплоноситель пропитывает кусочки древесины и, таким образом, в теплообмен включается огромная внутренняя поверхность внутриклеточных полостей, то скорость сушки возрастает в очень большой степени.

Сушка в жидком теплоносителе особенно целесообразна, когда в этой же среде проводится предварительный пиролиз древесины (стр. 36).

Для сравнения эффективности различных типов сушил на заводах сухой перегонки дерева приведем примеры удельной производительности (количество испаряемой влаги в килограммах на кубометр объема сушильной камеры за 1 час).

При сушке дров в туннельных сушилках и вагонных ретортах эта цифра редко превышает $1 \text{ кг/м}^3 \text{ час}$. В туннельных сушилках печи проф. В. Н. Козлова при сушке сырых тюлек удельная производительность может несколько повыситься благодаря рециркуляции газов (более высокая скорость газов) и увеличению торцевой поверхности дров.

В печи Грум-Гржимайло при сушке поленьев с естественной циркуляцией газов при более высокой температуре производительность увеличивается до $2 \text{ кг/м}^3 \text{ час}$ и более.

При сушке дров в калориферных ретортах благодаря высокой температуре интенсивность сушки увеличивается до $11 \text{ кг/м}^3 \text{ час}$.

В шахтных сушилках при сушке тюлек дымовыми газами с температурой $150-200^{\circ}$ влага удаляется со скоростью до

$12-14 \text{ кг}$ в час на 1 м^3 , а влажность дров понижается от 45 до 14%. При сушке более сухих дров интенсивность уменьшается.

Интенсивность сушки измельченной древесины при хорошем перемешивании и соприкосновении ее с теплоносителем сильно изменяется в зависимости от конечной влажности щепы. При высушивании сырой щепы до относительной влажности 25—30% интенсивность сушки дымовыми газами с температурой $200-300^{\circ}$ может достигнуть $100 \text{ кг/м}^3 \text{ час}$. При высушивании щепы до абсолютно сухого состояния интенсивность падает до $5-10 \text{ кг/м}^3 \text{ час}$. При сушке щепы до абсолютно сухого состояния удается довести интенсивность в лабораторных условиях до $500 \text{ кг/м}^3 \text{ час}$. В производственных условиях интенсивность обусловлена возможностью подвода тепла. В первых опытных аппаратах интенсивность достигает $200-250 \text{ кг/м}^3 \text{ час}$.

Аппараты для пирогенетической переработки древесины

Современная промышленность пирогенетической переработки древесины располагает большим разнообразием аппаратов. Заводы собственно сухой перегонки дровяной древесины с нагревом ее до $400-450^{\circ}$ имеют реторты разных конструкций. Существует также несколько конструкций углевыжигательных печей — простых и сложных, непрерывнодействующих с механизированной загрузкой и разгрузкой. Менее разнообразны конструкции газогенераторов прямого процесса для газификации дров и измельченной древесины. Кроме того, известны аппараты, отличающиеся особыми условиями самого пиролиза или особенностями конструкции: например, топка-газогенератор ЦКТИ, газогенератор для предварительного подсушивания щепы и др. Некоторые новые аппараты находятся в стадии испытаний (применение жидкого и твердого теплоносителей).

Ниже приведена классификация аппаратов (рис. 2), которая не исчерпывает всего разнообразия существующих типов и является примерной, охватывающей только основные аппараты, получившие практическое распространение или являющиеся интересными новинками.

На рис. 2 видно, что наиболее многочисленной группой являются аппараты для переработки дров на заводах сухой перегонки.

В этой же группе газогенераторы, которые часто применялись на металлургических, стекольных и других заводах для получения отопительного газа. В этих газогенераторах были очень низкие выходы побочных продуктов, которые, как правило, не использовались. В настоящее время дрова почти полностью вы-

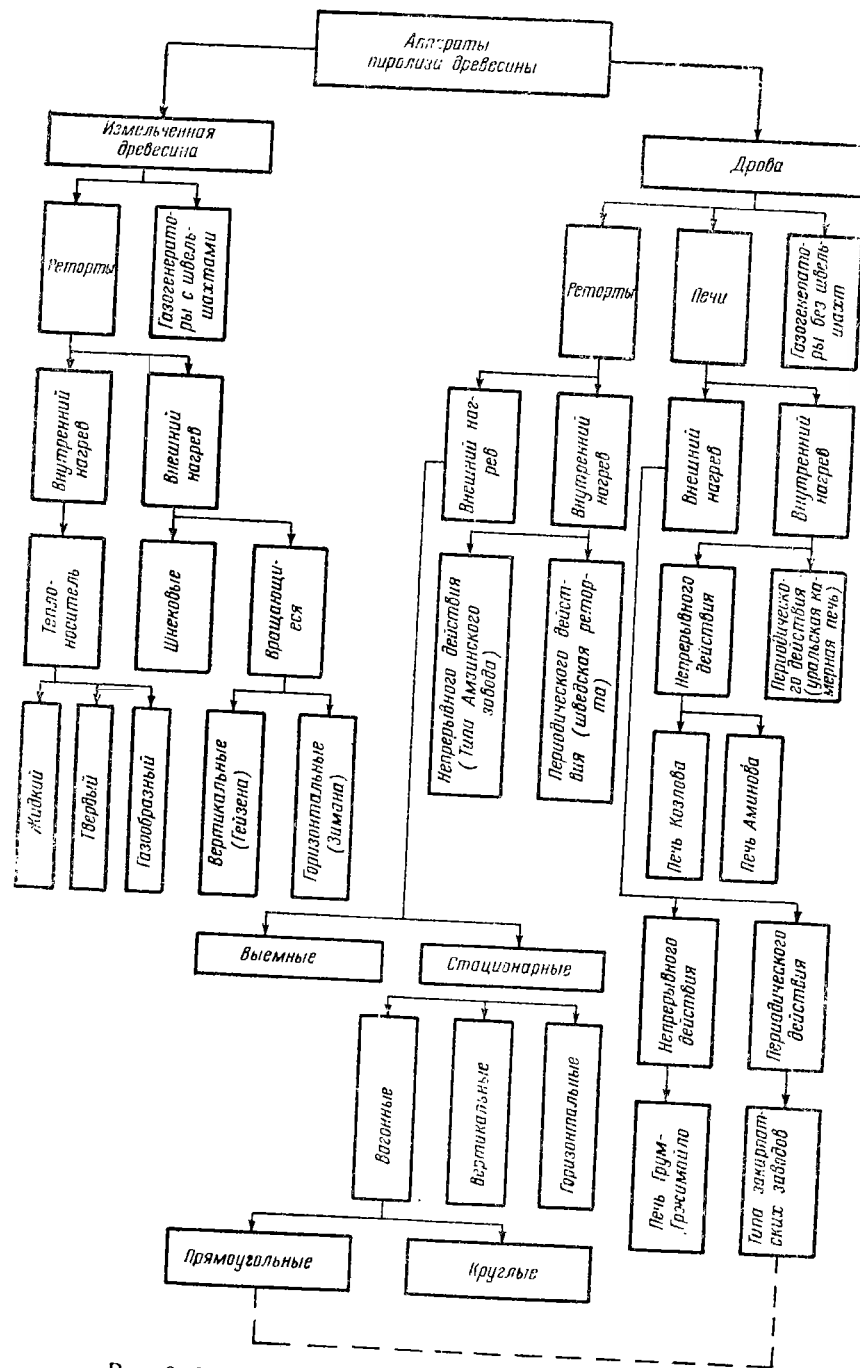


Рис. 2. Классификация аппаратов пиролиза древесины

оснены другими, более дешевыми видами топлива, поэтому этот вид переработки не рассматривается.

Наиболее старым и типичным оборудованием для заводов перегонки древесины является реторта с внешним и внутренним нагревом. Заводы малой мощности обычно оборудованы стационарными и выемными ретортами, расположенными как

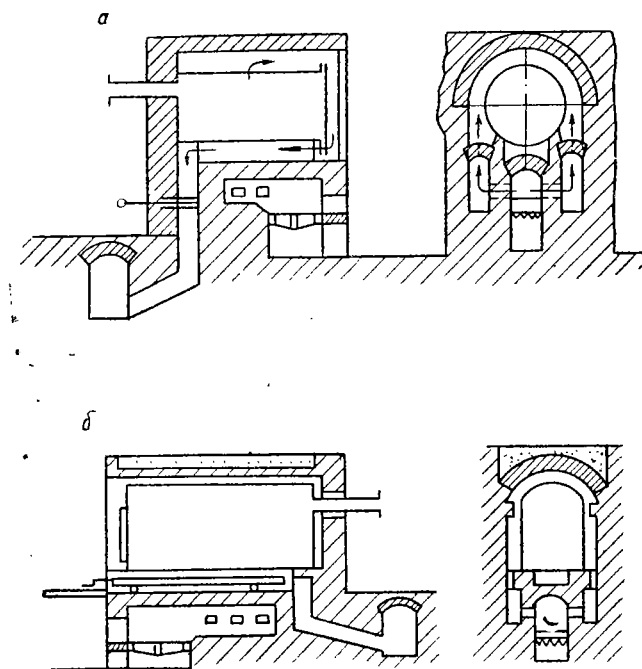


рис. 3. Горизонтальные реторты с внешним нагревом:
а — стационарная; б — выемная

горизонтально, так и вертикально. Горизонтальные реторты малой емкости применяются на небольших заводах местной промышленности (с переработкой 5—30 тыс. м³ дров в год). Однако среди старых предприятий встречаются заводы большей мощности, оборудованные такими ретортами.

На рис. 3,а приведены продольный и поперечный разрезы такой реторты с дровяной топкой. В реторту вручную загружают 2 м³ дров. Уголь выгружают также большей частью вручную при помощи вятера (стальной диск с тягами), который закладывают к задней стене реторты изнутри ее перед загрузкой дровами. Оборót реторты 20—36 часов, в зависимости от влажности дров. К недостаткам таких реторт нужно отнести тяжелые санитарные условия при загрузке дров в горячую реторту и при выгрузке

угля. Качество угля низкое из-за того, что при выгрузке его приходится заливать водой.

В топках реторты сжигается много дров (до 60% от перерабатываемых). Из горизонтальных выемных реторт распространены реторты Попова (рис. 3,б), в которых помещается 8 м³ дров. Реторты вынимаются из печи при помощи подъемной тележки, на которой реторту отвозят для охлаждения угля и после выгрузки его в холодном виде снова вводят в печь с новой порцией дров. Реторта опускается на опоры в печи, а тележку выводят для обслуживания других реторт. Процесс обслуживания этих реторт отличается большей механизацией, качество угля более высокое, условия труда лучше, чем в стационарных малых ретортах. Реторты расходуют меньше топлива и более долговечны.

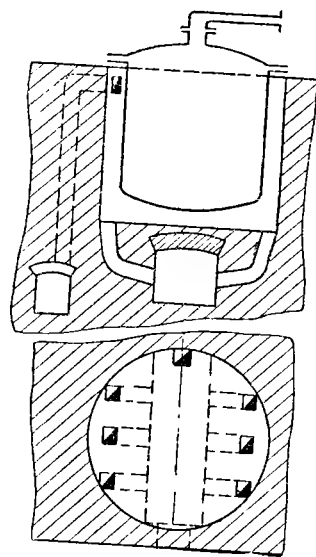


Рис. 4. Вертикальная выемная реторта с внешним нагревом

Выемные вертикальные реторты с внешним нагревом могут применяться и на заводах большой мощности. На рис. 4 изображена такая реторта в поперечном разрезе. В нее загружается 5,5 м³ дров и оборот длится около суток. Сушка дров производится в этих же ретортах. Пары воды при этом выпускаются в помещение. Для выгрузки угля реторта поднимается и для охлаждения угля вывозится тельфером из ретортного цеха. В освободившееся печное гнездо вставляют другую реторту. Уголь выгружается в холодном виде тем же тельфером, который при этом переворачивает реторту. Дрова загружают вручную, хорошо укладывая их, чтобы полнее использовать емкость реторты. Иногда для тушения угля делают особые тушильники из тонкого железа.

В вертикальных выемных ретортах загрузочные и разгрузочные работы хорошо механизированы, качество угля выше, реторты отличаются долговечностью, более полным использованием объема реторт и высокими показателями удельной производительности.

Стационарные реторты большой емкости применяются в виде вагонных реторт. Дрова загружают в решетчатые вагонетки, их вводят в реторту в количестве 3—4 шт. по рельсовому пути, расположенному через реторту, сушилку и тушильники, расположенные на одной линии. Для внешнего обогрева реторт в толках последних сжигают твердое, жидкое или газообразное топливо, а отходящие дымовые газы используют для подсушки дров. На

рис. 5 изображены поперечный и продольный разрезы одной половины реторты. Вторая половина симметрична первой. Сушильная камера обычно вдвое длиннее, чем реторта. Тушильных камер обычно делают две. Если в реторту входит четыре вагонетки, то в сушилке их будет восемь и по четыре в каждом из двух тушильников. Кроме того, необходимо четыре вагонетки выдерживать на воздухе перед разгрузкой угля и четыре загружать на бирже. Таким образом, каждая реторта должна иметь не менее 28 вагонеток.

После окончания гонки четыре вагонетки передвигают из реторты в первый тушильник. Уголь при этом загорается, и его приходится тушить водой. После освобождения реторты в нее вводят четыре вагонетки из сушилки, а на их место закатывают

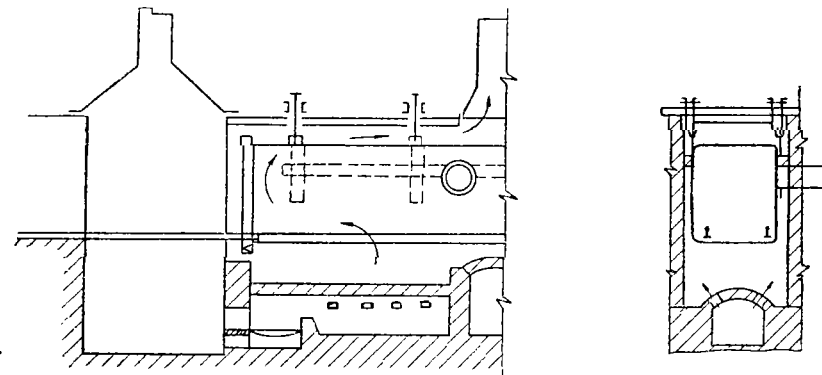


Рис. 5. Вагонная реторта

четыре вагонетки с сырыми дровами. Вагонетки перегружают лебедкой, которая расположена на траверсной платформе, передвигающейся за тушильниками в поперечном направлении по отношению к осям реторты. Сушильные камеры делаются из кирпича. Отсасываемые из ретортных топков дымовые газы нагнетаются дымососом в нижнюю часть сушильной камеры, откуда они по ряду вертикальных каналов распределяются по камере, двигаются вдоль нее к концу сушилки и выходят наружу. Движение газов и дров противоточное.

Оборот вагонных реторт длится от 16 до 24 часов; расход топлива 25—30% от переугливаемых. Объем реторт используется недостаточно полно, так как приходится оставлять большие расстояния между стенками реторты и вагонетками, чтобы последние не застревали. Коэффициент заполнения у этих реторт, т. е. отношение загрузочной емкости (36 м³) к геометрической (80 м³), равен 0,45, в то время как у реторт без вагонеток он колеблется в пределах 0,75—0,85. Описанные вагонные реторты отличаются большим расходом металла на изготовление реторт,

тушильников и вагонеток. Удельный расход металла в 8—10 раз больше, чем у реторт малой емкости без вагонеток.

Вагонные реторты иногда делают из кирпича, поэтому их называют печами. Внешний нагрев в них осуществляется путем сжигания газа в трубчатых калориферах, которые расположены под вагонетками с дровами. Вагонетки закатываются в печь-реторту по рельсовому пути. На рис. 6 показан продольный и поперечный разрез такой реторты. Уголь переводят для охлаждения в железные тушильники при помощи траверсной платформы. При сушке дров в тех же печах, где ведут сухую перегонку, отключают конденсаторы и пары воды выпускают в атмосферу через люк, устроенный в своде печи. В этом случае дрова высыхают очень быстро, так как процесс сушки идет в бескислородной среде сушки при высокой температуре.

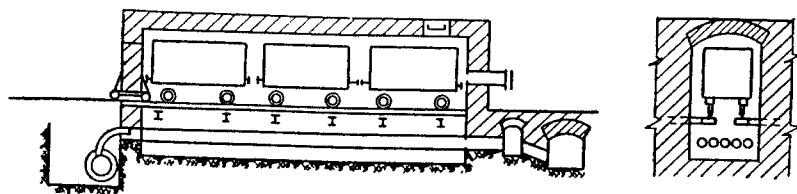


Рис. 6. Кирпичная реторта закарпатских заводов

В ретортах-печах этого типа тоже низкий коэффициент емкости, равный $25 : 60 = 0,4$, но в них значительно меньше расходуется металла. Оборот реторт 30 часов вместе с 6 часами сушки дров.

Рассматривая аппараты с внешним нагревом, остановимся на углевыжигательной печи системы В. Е. Грум-Гржимайло. Эта печь, так же как и печи с внутренним нагревом, создавалась для углежжения, под которым понимается сухая перегонка дров с целью получения древесного угля для доменного процесса. Жидкие ценные продукты при этом являются побочными и в большинстве случаев в камерных, периодически действующих печах они не улавливаются.

В печи канального типа системы Грум-Гржимайло загружают дрова и выгружают уголь только из одной вагонетки, через короткие промежутки времени, поэтому ее допустимо отнести к аппаратам полунепрерывного действия. Схема печи в продольном разрезе представлена на рис. 7. Дрова вводят в печь в решетчатых вагонетках, изготовленных из сортовой стали с грузочной емкостью 8 м^3 дров метровой длины, уложенных вертикально в два ряда. Вагонетки сначала вводят в тамбур, отделяющий двумя шиберами сушильную камеру от наружного пространства. Далее на том же рельсовом пути расположены сушильная камера на 15 вагонеток, камера жжения

на 5 вагонеток и камера тушения на 15 вагонеток. Вагонетку с охлажденным углем вывозят наружу через разделяющий тамбур на одну вагонетку.

В печи Грум-Гржимайло осуществляется внешний нагрев во избежание разбавления паров, облегчения их конденсации и улавливания ценных жидких продуктов сухой перегонки дров.

Для безопасности работы сушильной и тушильной камер требуется бескислородный состав греющих и охлаждающих дымовых газов. Для этого топки у печи сделаны полугазовыми. Образующийся в них низкокалорийный газ сжигается в камерах догорания топок почти с теоретическим количеством воздуха.

Дымовые газы из полугазовой топки сначала проходят через металлические калориферы камеры переугливания, после которых поступают в сушильную камеру, где непосредственно со-

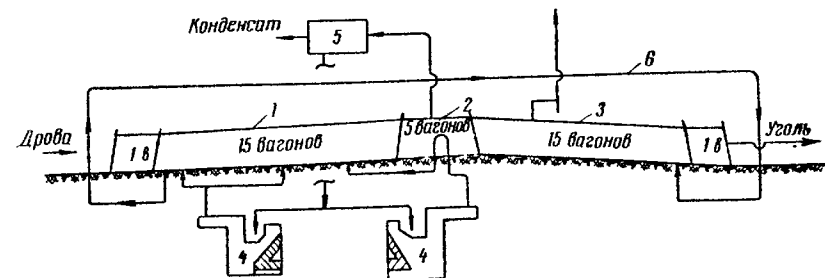


Рис. 7. Схема углевыжигательной печи системы В. Е. Грум-Гржимайло: 1 — сушильная камера; 2 — камера переугливания; 3 — камера тушения угля; 4 — полугазовые топки; 5 — конденсационное отделение; 6 — сифон для транспортирования газов

прикасаются с высушиваемыми дровами. Для сушки дров этого тепла не хватает, поэтому для обогрева сушильной камеры сделана вторая полугазовая топка. Охлажденные дымовые газы, проходя навстречу движению вагонеток, из сушильной камеры по дымовому сифону поступают в тушильную камеру. В последней, двигаясь навстречу вагонеткам с углем, дымовые газы охлаждают и насыщают его, после чего уходят в дымовую трубу. Общая длина печи 140 м. Все ее части выложены из кирпича, калориферы с площадью нагрева около 100 м^2 изготовлены из кровельного железа в виде простейших цилиндров, закрытых с одного конца. Опыт работы печи показал достаточную стойкость и долговечность калориферов, что объясняется отсутствием избыточного кислорода в дымовых газах и парообразным состоянием кислот, обычно корродирующих металл в местах конденсации.

Конденсационная система печи мало отличается от обычных ретортных конденсаторов. Весь поезд передвигается на длину одной вагонетки через каждые 2—3 часа при помощи лебедки, расположенной у выходного конца. Одновременно с передвижением поезда поднимаются шиберы, отделяющие камеры друг от

друга. Шиберы сделаны из чугуна, плотность прилегания шибера при установке под небольшим наклоном обеспечивается собственным его весом. Для более плотного прижатия шибера к раме трущиеся поверхности обработаны. Шибер опускается между вагонетками, плотно прижимаясь к полу. В нижней части шибера сделана вырезка для сцепления между вагонетками.

Печь может давать уголь хорошего качества и высокие выходы ценных жидких продуктов, легко улавливаемых конденсатором. В сутки в печи можно переработать 100 *скл. м³* дров.

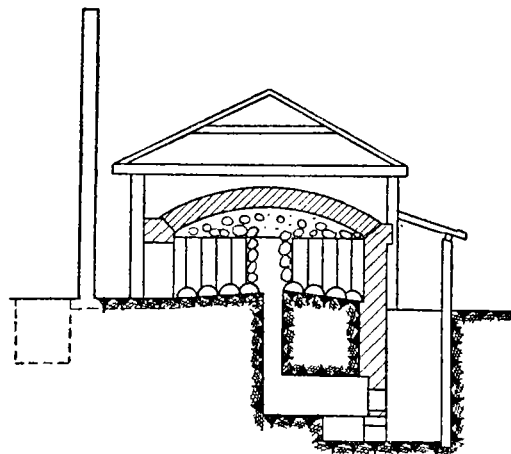


Рис. 8. Уральская камерная печь

Переходя к печам с внутренним нагревом, необходимо остановиться на уральской камерной печи. Принцип работы этой печи заимствован от кучного углежжения, при котором дрова укладывали в кучу, закрывали ее непроницаемой земляной крышкой и устраивали тяговые и выпускные отверстия. Внутри кучи разводили огонь, и продукты частичного сгорания дров, выходя из кучи через постепенно поднимаемые выпускные отверстия, нагревали дрова до их переугливания. Кучное углежжение отличалось большой трудоемкостью и требовало большого искусства от углежога. Там, где углежжение имело постоянный характер, появились стационарные кирпичные печи, в которых переугливаемые дрова обогревались дымовыми газами из специальной топки с выводом газов по небольшим деревянным дымовым трубам. Из печей этого типа известны печи Шварца, предложенные в Швеции в 1825 г. Более 100 лет такая печь применяется на Урале.

На рис. 8 представлена уральская печь в поперечном разрезе. В печь через боковые двери загружается от 50 до 100 *м³* дров. В нижнем слое дрова укладывают горизонтально

(выстил), в среднем вертикально и в верхнем (забой) — мелкие дрова. Дымовые газы из топки проходят под свод печи и оттуда через дрова опускаются вниз и уходят через четыре дымовые трубы, поставленные по углам печи. Часть конденсирующихся продуктов разложения (в основном смола) стекает в сборник, углубленный в землю около каждой дымовой трубы. После окончания переугливания загруженных дров все отверстия в печи замазывают и без доступа воздуха оставляют ее на охлаждение. Весь период работы печи, начиная от загрузки и кончая выгрузкой охлажденного угля, занимает 6—8 дней. В топке

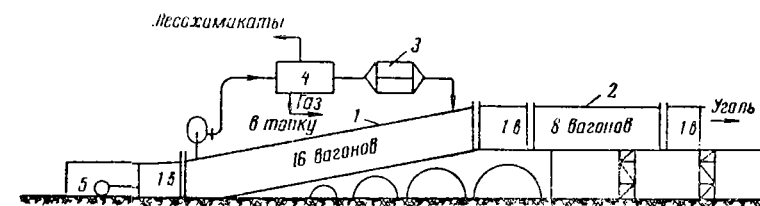


Рис. 9. Схема углевыжигательной печи Аминова:
1 — камера сушки и переугливания; 2 — камера охлаждения; 3 — регенераторы;
4 — конденсационное отделение; 5 — машинное отделение

сжигается от 12 до 18% дров от переугливаемых. Обслуживание печи отличается тяжелыми условиями труда. Ценные жидкие продукты обычно не улавливаются. При большом количестве печей в одном месте подветренная сторона сильно загрязняется дымом, поэтому некоторые места углежжения оборудовали улавливающими установками, в которых парогазы от всех печей по подземным трубопроводам отсасываются в центральную поглощающую станцию, где в процессе промывки смолой и раствором уксуснокальциевой соли улавливается значительная часть смолы и примерно одна треть кислот, после чего промытые дымовые газы выбрасываются в атмосферу высокой дымовой трубой. Рационализация работающих камерных печей ведется в направлении устройства таких топок, в которых можно было бы сжигать всякий мусор с минимальным количеством избыточного воздуха, горючие газы, выделяющиеся в процессе, а также в направлении механизации загрузки и особенно выгрузки угля и улучшения улавливания ценных жидких продуктов.

В Швеции распространены непрерывнодействующие углевыжигательные печи с внутренним обогревом системы Аминова. Принципиальная схема печи Аминова приведена на рис. 9. Это печь канального типа и состоит из входной камеры (на одну вагонетку), отделенной шибером от наклонной камеры сушки и жжения на 16 вагонок, расположенной под углом 8° к горизонту. В этой камере дрова сушатся и переугливаются. Далее горизонтально расположена промежуточная камера на одну вагонетку, после которой помещается железная тушильная каме-

ра на восемь вагонеток с выходным тамбуром на одну вагонетку. Тамбуры и камеры отделены друг от друга подъемными шиберами. Вагонетку с сырыми дровами вводят в тамбур на платформе перпендикулярно направлению оси печи. Передвигают вагонетку при помощи винтового толкателя, расположенного около входного тамбура. Толкатель поднимает весь поезд вагонеток по наклонной части печи и переталкивает одну вагонетку в промежуточную камеру. Попадая в наклонную камеру, вагонетка с дровами омывается парогазами. Температура их постепенно повышается от 90° до средней температуры греющих газов, т. е. 450° , с колебанием в течение 2—3 часов от 250 до 650° . Продукты сушки и пиролиза отсасываются вентилятором из нижней части печи и нагнетаются в конденсационную часть, где парогазы сначала промываются смолой для очистки от смоляного тумана, затем промываются горячим раствором уксуснокальциевой соли и известкового молока для извлечения кислот и, наконец, охлаждаются в поверхностном холодильнике для конденсации легкокипящих продуктов. Неконденсируемые газы после промывки водой поступают в два попеременно работающих кирпичных регенератора. В одном из них кирпич, уложенный в клетку, нагревается топочными газами, в другом через наклонный кирпич пропускают неконденсируемые газы с последующим впуском их в печь. Таким образом, древесина нагревается постоянно циркулирующими неконденсируемыми газами. Вновь образующиеся газы сгорают в топках регенераторов.

В печи Аминова перерабатывают около 100 скл. м^3 сосновых дров в сутки с получением, кроме угля, из 1 м^3 дров 8 кг серого порошка, 2 кг метилового спирта, 1 кг скипидара, $13,5 \text{ кг}$ смолы. Расход дров на топливо около 10% от переугливаемых.

В СССР работает углевыжигательная печь проф. В. Н. Козлова канального типа с внутренним нагревом. Автор ее отказался от наклонного расположения основных камер пути во избежание отрицательного давления в нижней части и неизбежного подсоса воздуха. Отказался также и от кирпичных регенераторов, чтобы избежать разбавления неконденсируемых газов продуктами сгорания топлива, и осуществил нагревание газов в калорифере, изготовленном из жароупорной стали.

На рис. 10 приведена схема печи Козлова. На схеме видно, что печь состоит из сушильной камеры 1 на 10 вагонеток, камеры переугливания 2 на 7 вагонеток и камеры охлаждения 3 угля на 6 вагонеток. Камеры отделены друг от друга и от наружного воздуха изоляционными тамбурами 4 на одну вагонетку и расположены горизонтально на одном рельсовом пути. Решетчатые стальные вагонетки емкостью 10 м^3 загружаются чурками длиной 200 мм , напилеными из тонких дров или поленьев. Такое измельчение дров ускоряет сушку, увеличивает выход ценных продуктов и улучшает механические свойства угля.

Вагонетки с дровами поступают в сушилку через каждые 2—3 часа противотоком к топочным газам, вдуваемым в сушилку дымососом 5. Дымовые газы отсасываются из топки 6 калорифера с температурой $380\text{—}450^\circ$, перед дымососом разбавляются рециркулирующими дымовыми газами и при температуре 220° поступают в сушилку. За 20 часов пребывания в сушилке сырые дрова высыхают до $10\text{—}15\%$ влажности и нагреваются до $100\text{—}110^\circ$.

Высушенные дрова подают в камеру переугливания, где они передвигаются противотоком к греющим парогазам, поступающим из калорифера с температурой 390° . Вместе с продуктами пиролиза древесины парогазы выходят из камеры переугливания с температурой $160\text{—}180^\circ$ и поступают в конденсационное отделение.

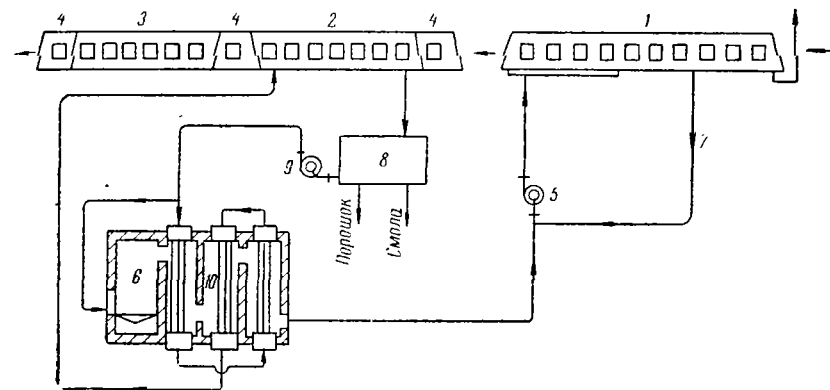


Рис. 10. Схема углевыжигательной печи системы В. Н. Козлова:
1 — сушильная камера; 2 — камера переугливания; 3 — камера охлаждения; 4 — изоляционные тамбуры; 5 — дымосос; 6 — топка калорифера; 7 — рециркуляция газа; 8 — конденсационное отделение; 9 — вентилятор; 10 — калорифер

ление 8. В нем смесь охлаждается до температуры 95° с выделением смолы в смоляных скрубберах и поглощением кислот ацетатом кальция в солевых скрубберах. Водяные пары проходят конденсационную систему без конденсации и составляют в циркулирующих парогасах $80\text{—}85\%$ всего объема. Поэтому древесина по существу нагревается перегретым водяным паром, что обеспечивает достаточно высокий выход кислот, получаемых в виде порошка (до 30 кг из 1 скл. м^3 лиственных пород и 12 кг из 1 скл. м^3 хвойных). Внутри камер сушки, переугливания и охлаждения вагонетки передвигаются электролебедкой при помощи системы толкателей.

Циркуляция парогазов осуществляется вентилятором 9. Калорифер 10 представляет собой три трубчатки общей поверхностью 160 м^2 , обогреваемые снаружи топочными газами. Для лучшего использования тепла топочных газов наиболее горячие газы идут

прямотоком с нагреваемым теплоносителем в первой трубчатке и противотоком во второй и третьей трубчатках.

В печи Козлова перерабатывается 100—125 м³ дров в сутки. Уголь получается хорошего качества, выход смолы 18—20 кг и 13—38 кг порошка с 1 м³, в зависимости от породы перерабатываемой древесины. Расход топлива 18—20% от перерабатываемых дров.

Реторты с внутренним нагревом могут быть периодического и непрерывного действия. Периодически действующие реторты с внутренним нагревом применялись в Швеции. Небольшую опытную реторту испытывали под Ригой. При значительном увеличении удельной производительности на единицу объема такие реторты отличаются рядом недостатков, а именно: увеличивается расход топлива и расход металла на сооружение калорифера и конденсационной установки.

При периодическом процессе плохо используется тепло греющего теплоносителя во второй половине оборота реторты. Этого можно избежать при устройстве вертикальной непрерывнодействующей реторты, в которой свежие дрова подаются на верх реторты и, двигаясь сверху вниз под влиянием собственного веса, встречаются с парогазами все более высокой температуры. При этом сырье постепенно проходит зоны сушки, сухой перегонки, прокаливания угля и его охлаждения.

На некоторых заводах за границей (фирма Ламбиот) теплоноситель (неконденсируемые газы) подогревают при помощи калорифера, размеры которого определяются тепловоспринимающей способностью поверхности дров. В СССР калорифер не применяют. На первой реторте, сооруженной на Амзинском заводе, теплоноситель получают в результате сжигания неконденсируемых газов пиролиза древесины или другого топлива, что дало возможность не применять дефицитную жароупорную сталь.

Из приведенной на рис. 11 схемы реторты видно, что она состоит из двух частей, разделенных конусом 2 (пунктир). Верхняя часть является зоной 1 высушивания и переугливания дров. В конусе 2 прокаливаются образовавшийся уголь вследствие продувания через него теплоносителя с температурой 450—650°. Нижняя часть реторты служит зоной 3 охлаждения угля. Пройдя через конус, теплоноситель отдает тепло в зоне сухой перегонки и сушки древесины и вместе с образовавшимися летучими продуктами пиролиза выходит из верхней части реторты с температурой 100—130° в конденсационную систему 4. Это довольно сложный агрегат, поскольку в этом случае пары ценных продуктов разбавлены неконденсируемыми газами в несколько раз по сравнению с ретортами внешнего нагрева. Холодные газы нагнетаются газодувкой 5 в нижнюю часть реторты для охлаждения угля. Чтобы улучшить охлаждение угля, не снижая температуры в конусе 2, охлаждающие газы из зоны 3 отводятся второй газодувкой 6 в топку 8, где они смешиваются с продуктами сго-

рания мазута и тех же неконденсируемых газов. Излишек газов сбрасывается в атмосферу или отводится в котельную.

Внутренний диаметр реторты 2,7 м, полезная высота (зона сушки, прокаливания и охлаждения угля) 15,1 м. Общая высота реторты 26 м.

Для предупреждения потерь газов в верхней и нижней части реторты устроены шлюзовые затворы. Дрова, напиленные на топки длиной 150—250 мм и предварительно высушенные до влажности 10—15%, подают на верх реторты периодически, через каждые 15—30 мин. Так же периодически выгружается снизу охлажденный уголь.

Реторта потребляет мало тепла, так как физическое тепло парогазов в значительной мере используется для подсушки дров, а физическое тепло угля передается охлаждающим неконденсируемым газам и вносится обратно в реторту.

Когда реторта перерабатывает хорошо высушенные дрова, неконденсируемые газы достаточно хорошо горят и реторта работает без дополнительного топлива. Реторта дает повышенный (до 18 кг/м³) выход кислот, что объясняется использованием коротких дров и сравнительно мягкими условиями нагрева. Выход спиртовых растворителей снижается более чем в 2 раза из-за трудностей улавливания их из разбавленных парогазов. К недостаткам реторты можно отнести повышенный расход энергии и пониженный выход угля (90 кг на 1 м³) с большим количеством мелочи.

Достоинствами реторты являются наибольшая удельная производительность, малый расход тепла, и, что особенно важно, весь технологический процесс реторты сравнительно легко автоматизировать. Все новые заводы сухой перегонки дровяной древесины, а также старые при реконструкции намечено оборудовать этими ретортами.

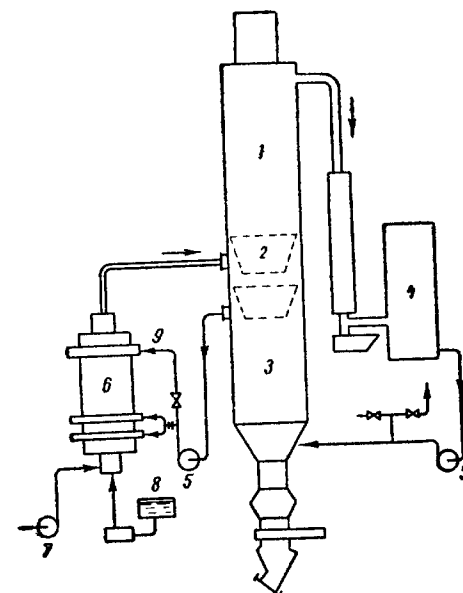


Рис. 11. Вертикальная циркуляционная реторта:

1 — зона сушки и сухой перегонки; 2 — конус для прокаливания угля; 3 — зона охлаждения; 4 — конденсационная система; 5 — газодувка; 6 — топка для сжигания газов и мазута; 7 — воздуходувка; 8 — бак для мазута; 9 — ввод газов для рециркуляции

Прототипом реторты, установленной на Амзинском заводе, явилась реторта русского инженера М. Вейсбейна, построившего подобную реторту в 1897 г. в Петербурге.

При установившемся процессе внутри реторты наблюдается определенный режим температуры. Если теплоноситель вводится в реторту с температурой 450—500°, в зоне переугливания температура изменяется в пределах 420—280°, понижаясь в зоне сушки до 180° и к выходу из реторты до 100—130°. Уголь, прокаленный при температуре 450—500°, постепенно охлаждается потоком холодных неконденсируемых газов, подводимых в нижнюю часть реторты, где температура понижается до 50—60°.

При увеличении температуры теплоносителя до 650° удельная и общая производительность реторты возрастает, значительно увеличивается теплотворная способность газов и избыточное тепло, отводимое из реторты вместе с газами, сбрасываемыми из системы циркуляции, но уменьшается выход кислот, эфиров и угля, в нем увеличивается количество мелочи.

Большое влияние на работу реторты оказывает влажность древесины. С увеличением влажности резко возрастает расход тепла, вносимого теплоносителем. Если при относительной влажности дров 14% больше половины тепла реторта получает за счет тепла экзотермической реакции, то при влажности 28% две трети необходимого тепла нужно вводить с теплоносителем. Поэтому очень важно хорошо и равномерно просушить древесину перед подачей ее в реторту.

Для хорошей сушки тюлек, подаваемых в вертикальную циркуляционную реторту, необходимо было принять вертикальную шахтную сушилку с движением тюлек под влиянием собственного веса и отказаться от горизонтальных туннельных сушил, распространенных на заводах сухой перегонки дерева.

Как указывалось, в шахтных сушилках при условии равномерного распределения газов каждая тюлька омывается теплоносителем, благодаря чему увеличивается поверхность теплопередачи и соответственно — количество переданного тепла.

На Амзинском заводе выстроены вертикальные сушилки в виде стальных, хорошо теплоизолированных цилиндров с внутренним диаметром 2,3 м и высотой 6,8 м. В таких сушилках тюльки высушиваются за 9—11 часов от начальной влажности 45% до конечной 14—15%. В горизонтальных вагонеточных сушилках на сушку требуется гораздо больше времени и влажность высушенных дров отличается неравномерностью. Интенсивность сушки зависит от температуры теплоносителя. Чем больше начальная влажность дров, тем выше можно поднимать температуру дымовых газов, не опасаясь загорания древесины, и тем больше будет испаряться влаги на 1 м³ объема сушилки.

Для сухой перегонки измельченной древесины применяются реторты различной конструкции. Степень измельчения древесины

определяет способ переугливания. Так, крупную щелу, отличающуюся значительным живым сечением, можно переугливать в ретортах толстым слоем, поскольку газы, легко проникая через щелу, равномерно обогревают ее. При перегонке опилок или мелкой щепы передача тепла конвекцией становится невозможной, а прогрев в толстом слое затруднен из-за плохой теплопроводности древесины и угля, образующегося со стороны нагретой стенки. В связи с этим для сухой перегонки опилок и мелкой щепы требуются реторты, в которых обеспечено перемешивание материала. Переугливание опилок может быть осуществлено в аппаратах, аналогичных соответствующим сушилкам, например, барабанным, шнековым, с вертикальным пересыпанием материала, пневматическим, полочным и другим типам, в которых сушка ведется в тонком слое с непрерывным перемешиванием материала.

В практике заводов сухой перегонки США известна барабанная вращающаяся реторта Зимана с внешним нагревом. При диаметре барабана 1 м и длине 12 м реторта перерабатывала 25—30 т опилок в сутки. Опилки загружались непрерывно через поршневой питатель с насадкой, в которой из опилок создается пробка, закрывающая выход ретортных газов. Пробка в реторте разваливается в опилки. Время пребывания опилок в реторте около 9 мин.

При внешнем нагреве можно осуществить переугливание в шнековой реторте, состоящей из нескольких реторт, установленных друг под другом. Для свободного прохождения газов шнек лучше делать в виде лопаточек, расположенных на валу по винтовой линии.

Шнековые реторты, как и барабанные, можно использовать для внутреннего нагрева и пропускать нагретые газы внутри реторты.

Для переугливания древесных отходов, измельченных в очень крупную щелу (20×50×200 мм), в США была применена шахтная реторта диаметром 2,1, высотой 13,5 м, в которой переугливание происходило только за счет тепла экзотермической реакции пиролиза. Но для этого древесина предварительно должна быть высушена до абсолютно сухого состояния и подогрета до 200°. Тепловые потери в таком аппарате, называемом ретортой Стаффорда, сводятся к минимуму, и ее общая производительность должна быть достаточно большой, чтобы образование экзотермического тепла могло покрыть его потери. Описываемая реторта перерабатывала 4 т сухой щепы в час.

Щелу сушили в барабанных сушилках дымовыми газами с начальной температурой 300°. В каждом барабане диаметром 3 м и длиной 30 м, вращающемся со скоростью 3 оборотов в минуту, в течение 3 часов щела высушивалась до 0,5—1%-ной влажности. Образующийся в реторте порошкообразный уголь охлаждался во вращающихся барабанах диаметром 1,9, длиной

15 м, имеющих внутри 28 труб диаметром 4", охлаждаемых водой.

В табл 2 приведена удельная производительность реторт и печей, выраженная в килограммах переугливаемой древесины за 1 час и отнесенная к 1 м³ объема реторты и 1 м² поверхности нагрева.

Удельная производительность реторт и печей Таблица 2

Тип аппарата	Удельная производи- тельность		Перерабатываемая древесина	Влажность в %
	кг/м ³ час	кг/м ² час		
Горизонтальная стационарная реторта малой емкости . . .	15÷20 До 35*	3÷5 До 8*	Дрова метро- вые Колотые дрова (швырок)	25—40 —
Вагонная стальная реторта . . .	8÷10	5—6	Дрова метро- вые	20
Вагонная кирпичная реторта . . .	8—9	16÷17	То же	20
Выемная горизонтальная реторта	13	3	Дрова	30÷40
Выемная вертикальная реторта	25	8	"	30÷40
Печь Грум-Гржимайло	10	16÷20	Дрова метро- вые	Почти абс. сухие 40÷50
Печь Аминова	7	—	Дрова	20
Печь Козлова	10	12÷15	Тюльки	40
Уральская камерная печь	3	—	Дрова метро- вые	10
Вертикальная циркуляционная реторта	30÷50	—	Тюльки	30
Реторта Стаффорда	85	—	Крупная щепа	Абс. сухая 30
Реторта Зимана	100	25	Опилки и ме- лочь	20
Шнековая реторта	100	16	Мелкая щепа	30÷40
Газогенератор прямого про- цесса	100÷130	—	Щепа	

* По опытным данным Перечинского завода.

Из данных таблицы видно, что размер и влажность перерабатываемой древесины неодинаковы. Так, сравнивая реторты, в которых переугливаются метровые дрова с влажностью 30—40%, можно заметить, что маленькие горизонтальные реторты (коэффициент заполнения достигает 0,8) на единицу объема более производительны, чем вагонные реторты, вследствие очень малого коэффициента заполнения последних (0,45). Переработка

швырка ускоряет процесс, но не настолько, чтобы эти реторты нельзя было сравнивать с ретортами, в которых переугливаются метровые дрова. Во всяком случае, из таблицы видно, что у вертикальной выемной реторты очень высокая производительность как по объему, так и по площади нагрева. Эти реторты отличаются сильным нагревом через поверхность днища благодаря лучеиспусканию накаливаемых топочных сводов. Производительность на единицу площади нагрева вагонных кирпичных реторт, печи Грум-Гржимайло, печи Козлова более высокая, чем у выемной вертикальной реторты. Объясняется это тем, что в кирпичных ретортах и печах осуществляется внешний нагрев через калориферы, которые нагреваются до более высоких температур, чем ретортные стенки. Наименьшей удельной производительностью отличается уральская камерная печь и наибольшей — вертикальная циркуляционная реторта. В последней так же, как и в печи В. Н. Козлова, переугливаются тюльки, предварительно высушенные до влажности около 10%, однако удельная производительность на единицу объема реторты значительно выше таковой для печи. Если сравнивать по удельной производительности калориферов, с которыми сначала была запроектирована реторта Амзинского завода (как у фирмы Ламбиот), то печи Козлова и реторты примерно одинаковы. Более высокую удельную объемную производительность вертикальной циркуляционной реторты можно объяснить искусственным продуванием теплоносителя в реторте через всю толщу тюлек. В печи теплоноситель, по-видимому, омывает тюльки главным образом по наружной поверхности вагонеток, а основная доля тюлек, находящихся внутри вагонеток, плохо соприкасается с теплоносителем.

Щепа переугливается значительно быстрее, поэтому производительность реторт Стаффорда, Зимана, шнековых и газогенераторов равна ~ 100 кг на 1 м³ объема аппарата в час.

При выборе реторты важным показателем является ее стоимость, которая в значительной степени определяется расходом металла на ее изготовление. Если удельный расход металла высчитать в тоннах на кубометр дров, перерабатываемых в сутки, то для вагонных стальных реторт он будет равен 2,8 т/м³, для вертикальной циркуляционной 0,8, для вагонной кирпичной 0,33 и для горизонтальных реторт малой емкости 0,25—0,35 т/м³.

Пути интенсификации

Под интенсификацией процесса пиролиза древесины понимается увеличение удельной производительности аппарата, увеличение выходов ценных продуктов или улучшение их улавливания при сохранении нормального износа оборудования и качества продукции.

Интенсифицировать процесс пиролиза при газовом нагреве без учета влияния влажности древесины можно путем измельче-

ния древесины (увеличение поверхности контакта), увеличения скорости греющих газов с сокращением времени пребывания продуктов пиролиза в реакционной зоне, а также путем применения новых теплоносителей, отличающихся более высокой теплопередачей к древесине — жидкого или твердого.

При измельчении древесины увеличивается ее поверхность, воспринимающая тепло от газов при внутреннем нагреве или тепло от стенок реторт и парогазов — продуктов пиролиза при внешнем нагреве. Дрова целесообразно распиливать на короткие отрезки (плашки, тюльки), что резко увеличивает торцовую поверхность, через которую у древесины лиственных пород выходят наружу продукты пиролиза, сокращает пути выхода, ускоряет время выхода, предохраняя продукты пиролиза от повторного разложения. Дрова, распиленные на короткие куски, являются сыпучим материалом, а все операции при его переработке легче механизировать.

При более мелком дроблении древесины в щепу необходимо обеспечить требуемый контакт с греющими газами всей поверхности щепы. Это достигается или продуванием газов через щепу (при внутреннем нагреве), или перемешиванием щепы при внешнем нагреве. Чем мельче частицы древесины, тем больше поверхность ее весовой единицы, тем скорее и равномернее такую древесину можно прогреть.

Таким образом, идеальным примером пиролиза древесины в газовой среде является пиролиз древесной муки в кипящем слое, в котором каждая частица омывается со всех сторон теплоносителем. Но при этом трудно бороться с уносом угольных пылинок и улавливать пары ценных продуктов при очень большом разбавлении их неконденсируемыми газами. Величина потерь ценных продуктов при этом может превысить дополнительные их выходы.

Измельчение дровяной древесины в щепу вообще позволило бы резко увеличить производительность пиролизных аппаратов и выход ценных продуктов. Нет необходимости переугливать целые бревна только из-за того, чтобы получить крупнокусовой древесный уголь. Эффективнее было бы переугливать щепу, а уголь выпускать в виде брикетов с механической прочностью, превышающей кусковой уголь.

Переключение сухой перегонки на измельченную древесину позволило бы использовать огромное количество неиспользуемых опилок, стружку и дробленые отходы деревообрабатывающей промышленности и явилось бы эффективной мерой интенсификации сухой перегонки. Простейшими аппаратами для этих целей должны явиться шахтные печи, в которых можно создать такие же мягкие условия пиролиза, как в генераторе прямого процесса, но вместо трудно используемого низкокалорийного генераторного газа будет получаться измельченный древесный уголь для брикетирования.

Интенсификация путем увеличения скорости циркулирующих газов при внутреннем нагреве позволяет увеличить конвективную теплопередачу и ускорить вынос продуктов пиролиза из зоны реакции. Но возможности такой интенсификации очень невелики, так как сопротивление возрастает пропорционально квадрату скорости газов и резкое увеличение расхода электроэнергии не позволяет вести процесс при больших скоростях.

Бессмысленно также увеличивать скорость пропускания древесины, потому что внутри куска может остаться сырой материал, в то время как снаружи произойдет переугливание.

Увеличение скорости движения газов внутри реторт с внешним нагревом может, наоборот, уменьшить выход ценных продуктов вследствие усиления контакта парогазов с раскаленными стенками реторт. Например, чтобы интенсифицировать работу вагонной реторты путем циркуляции парогазов внутри реторты при помощи вентилятора, необходимо продувание газов через древесный материал в вагонетках для увеличения поверхности омываемой ими древесины. В противном случае газы будут омывать вагонетку только снаружи и увеличение скорости газов только улучшит соприкосновение их с нагреваемыми стенками реторт и соответственно увеличит вторичный термический распад ценных продуктов.

Хорошим способом интенсификации пиролиза является ускоренное повышение температуры нагрева, но при газовом нагреве это увеличивает жесткость нагрева и соответственно снижает выход ценных продуктов. В ретортах с внешним нагревом такая интенсификация может привести к быстрому износу реторт. Чтобы ускорить передачу тепла от газов к древесине, нужно увеличивать поверхность их соприкосновения и скорость газов. Разность температур между газом и древесиной нужно увеличивать очень осторожно, так как это ведет к жесткому нагреву.

Большие возможности интенсификации процесса пиролиза создают жидкие теплоносители благодаря высокой теплопередаче от жидкости к древесине. Задача в этом случае сводится к максимальной передаче тепла из топки самому теплоносителю, а в этом отношении накоплен богатый опыт в котлостроении, нефтеперегонной промышленности и др., где жидкости нагреваются топочными газами.

Охлаждение парогазов

Летучие продукты пиролиза древесины в виде парогазовой смеси, выходя из реторт и печей, подвергаются охлаждению для выделения содержащихся в ней паров ценных продуктов путем их конденсации.

Пары смолопродуктов, отличаясь высокой температурой кипения, обычно находятся в парогазовой смеси в виде мельчайших капелек, образующих густой смоляной туман. Поэтому первой

фазой обработки парогазов является отделение смолы путем промывания парогазов смолой в насадочных скрубберах или путем барботирования парогазов через слой смолы в тарельчатых смолоотделителях. Смолу можно отделить, пропуская парогазы через вентилятор с сепаратором, где капельки тумана под действием удара и центробежного отбрасывания агрегируются в крупные капли и стекают вниз. В последнем случае вентилятор служит для транспортирования газов и одновременно выполняет функции центробежного смолоотделителя. Наконец, очистка газа от смоляного тумана с успехом выполняется в электрофильтрах.

В тех случаях, когда вместе с парогазами может улетучиваться угольная или древесная пыль, целесообразно перед смолоотделением поставить обычный газовый отстойник с перегородками для резкого изменения направления потока с тем, чтобы подвергнуть парогазы грубой очистке от пыли. Необходимо, чтобы такой отстойник удобно очищался, так как обычно смесь пыли и смолы быстро забивает проходы для газа.

После отделения смолы смесь оставшихся паров органических кислот, спиртов, альдегидов и других веществ извлекают по-разному в зависимости от состава парогазов. При сухой перегонке древесины в реторте с внешним нагревом в смеси содержится около 4500 г конденсата на 1 м³ газа, а при внутреннем нагреве содержание паров не превышает 450 г, т. е. в 10 раз меньше. В первом случае объем получающихся парогазов на 85% состоит из паров и 15% газов. Пары из такой смеси легко сконденсировать путем охлаждения в холодильнике. Поэтому реторта с внешним нагревом оборудована холодильниками, которые конденсируют пары после смолоотделителя или сразу по выходе из реторты без предварительного отделения смолы.

При внутреннем нагреве смесь почти на две трети объема состоит из газов. Коэффициент теплопередачи в такой смеси резко уменьшается, и для выделения паров прямой конденсацией требуется большая поверхность охлаждения. Поэтому конденсацию целесообразнее вести в конденсаторах смешения, где газы охлаждаются потоком холодного конденсата, который при этом нагревается, а в отдельном теплообменнике снова охлаждается. Поверхность охлаждения в теплообменнике требуется меньшая, так как газ в теплообмене не участвует.

Когда в парогасах содержится мало кислот и много воды (пиролиз хвойных пород и др.), то, чтобы не получать конденсат с низкой кислотностью, предпочитают сорбционный метод улавливания уксусной кислоты путем промывки парогазов раствором ацетата кальция. В этом случае пары воды или удаляются в атмосферу при охлаждении раствора на градирнях, или температуру в скрубберах держат настолько высокой, чтобы пары воды не конденсировались и уходили с неконденсируемыми газами дальше.

Пиролиз древесины при высокой температуре

Если высушенную древесину поместить в закрытом стальном сосуде в печь с температурой 700—800°, то начнется бурное разложение древесины с выделением большого количества газа, отличающегося высокой теплотворной способностью (около 4000—4500 кал/м³). По калорийности такой газ удовлетворяет требованиям газа для бытовых целей. В XIX веке, когда не было электричества, такой газ из древесины и из каменного угля применяли для освещения. Отсюда до нашего времени сохранилось название газа — светильный. В настоящее время этот газ чаще называется искусственным бытовым в отличие от естественного природного газа. В СССР не существует высокотемпературного пиролиза, но организация его при использовании пирогенетическим путем древесных отходов была бы целесообразна при наличии потребности в бытовом газе в местностях, богатых древесиной, но далеких от мест добычи ископаемых видов топлива, природного и жидкого газа. Такой газ ценится так же как силовой газ для двигателей внутреннего сгорания. Пиролиз при высокой температуре легко сочетать с производством активного угля, который должен найти широкое применение в сельском хозяйстве.

Высокотемпературный пиролиз может дать смолы, которые отличаются большим выходом фенолов, содержащих значительное количество одноатомных фенолов, пригодных для изготовления связующих в производстве древесно-стружечных плит.

При пиролизе древесины при высоких температурах выход газа может достигать 30—35% от веса сухой древесины вместо 20—25% при обычной сухой перегонке при 400°. Соответственно выход древесного угля уменьшается до 20% вместо 25—30% по весу.

При высокой температуре уменьшается выход кислот и других ценных низкокипящих продуктов ввиду их термического распада при соприкосновении с раскаленными стенками и углем. Поэтому целесообразно для получения полного выхода кислот, спиртов и смол подвергнуть древесину пиролизу в две стадии. Сначала при низких температурах (до 275°) провести так называемый предпиролиз, а затем пиролиз полученной бурой древесины при высоких температурах.

Для высокотемпературного пиролиза требуется хорошо высушенная древесина. Предпиролиз явится более целесообразным процессом, заменяющим сушку и позволяющим получить более высокие выходы ценных продуктов (кислоты, спирты, смолы).

Пиролиз при высокой температуре еще очень мало исследован, но по аналогии с коксохимическим производством высокотемпературная смола должна быть ценным сырьем для выделения не только фенолов, но и ряда других ценных химических.

Газ, получающийся при высокотемпературном пиролизе, после охлаждения и промывки в конденсаторной системе еще нельзя применять в качестве бытового газа. Для последнего существуют нормы более высокой степени очистки, так как в нем примеси смолы, воды, нафталина и других веществ должны быть ничтожны. Поэтому после грубой очистки газ необходимо подвергнуть тонкой очистке. Проведенные опыты показывают, что газ нужно пропускать через раскаленный до 800° уголь. При этом все примеси крекируются, т. е. подвергаются термическому распаду. Состав газа при этом также значительно изменяется, но в целом его теплотворность сохраняется, а общее теплосодержание даже несколько увеличивается.

Высокотемпературный пиролиз можно провести при температуре от 600 до 800°. Максимальный выход смолы получается при 600°, максимальный выход газа при 800°. Нагревать древесину при этих температурах необходимо в шамотовых ретортах или применять твердый теплоноситель, так как обычная сталь при этих температурах недопустима, а жароупорная — дорога и дефицитна.

Глава 4

ПЕРЕРАБОТКА ЖИЖКИ

Жижку для выделения из нее спиртовых продуктов, уксусной кислоты и смол перерабатывают различными методами. Один из них основан на нейтрализации жижки с получением уксуснокальциевого порошка, а другие — на непосредственном извлечении из нее уксусной кислоты.

Технологические процессы переработки жижки и аппараты, используемые для этого, во многом сходны с теми, которые обычно применяются на химических предприятиях. Сущность таких процессов и принцип действия наиболее типичных аппаратов довольно подробно изложены в курсе «Основные процессы и аппараты химической технологии». Это обстоятельство позволяет нам не останавливаться подробно на общих положениях и больше внимания уделить специфическим особенностям рассматриваемого производства.

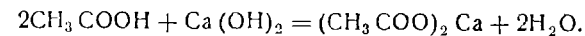
Переработка жижки путем нейтрализации

(спиртопорошковый метод)

Это наиболее старый метод переработки жижки, встречающийся в настоящее время лишь на небольших сухоперегонных заводах. Пользуясь им, из жижки получают нерастворимую (отстойную) и, очень часто, растворимую (кубовую) смолу, дре-

весноспиртовые продукты (метиловый спирт, эфиры, кетоны, альдегиды и другие легколетучие вещества) и уксуснокальциевый порошок (кальциевые соли уксусной кислоты и ее гомологов с органическими и минеральными примесями). Модификацию этого метода успешно применяют для улавливания уксусной кислоты и смолы из парогазовой смеси при газификации древесины, углежжении в печи системы В. Н. Козлова и сжигании древесины в топке-генераторе ЦКТИ системы В. В. Померанцева. В последних трех случаях, вследствие сильного разбавления парогазовой смеси, спиртовые продукты не улавливают. При сухой перегонке древесины в ретортах с внешним обогревом жижка получается с довольно большим содержанием спиртов. Перевод кислот, содержащихся в такой жижке, в кальциевые соли с одновременной, предварительной или последующей отгонкой древесноспиртовых продуктов собственно и называется спиртопорошковым методом переработки жижки.

Образование кальциевой соли уксусной кислоты происходит в результате взаимодействия уксусной кислоты и гидрата окиси кальция:



Гомологи уксусной кислоты с гидратом окиси кальция дают кальциевые соли соответствующих кислот.

Основными операциями технологического процесса переработки жижки спиртопорошковым методом являются: отстаивание жижки для отделения от нерастворимой смолы, приготовление известкового молока, нейтрализация жижки и отстаивание ее от шлама, отгонка древесного спирта-сырца, упаривание отстоявшегося раствора уксуснокальциевой соли, сушка упаренного раствора, очистка и ректификация спирта-сырца. Следует заметить, что за последнее время мелкие сухоперегонные заводы часто спирт-сырец не вырабатывают из-за отсутствия сбыта.

Отстаивание жижки

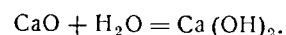
Жижку отстаивают для отделения нерастворимой смолы, если она не была выделена из парогазовой смеси. Отстаивают ее в деревянных баках, соединенных в батарею последовательно. Основное количество нерастворимой смолы оседает в первых двух баках, полнота отделения ее находится в прямой зависимости от продолжительности отстаивания, а скорость отстаивания — от температуры. Однако увеличение продолжительности отстаивания требует больших емкостей, а при повышении температуры возрастает потеря летучих веществ из жижки. Практически отстаивание жижки ведут при температуре 10—15° в течение 2—3 суток.

Смолу, осевшую на дно, и отстоявшуюся жижку перерабатывают отдельно.

Приготовление известкового молока и нейтрализация жижки

Для приготовления известкового молока требуется жженая известь и вода. Жженую известь получают обжигом известняка, который состоит главным образом из углекислого кальция CaCO_3 . Основной и активной частью жженой извести является окись кальция CaO , в качестве примесей в ней содержатся песок, глина, известняк и другие вещества.

При взаимодействии жженой извести с водой образуется гашеная известь (гидрат окиси кальция)



Разбавление гашеной извести дает известковое молоко, представляющее собой довольно стойкую суспензию гидрата окиси кальция в воде. Весь процесс протекает с выделением значительного количества тепла. Практически куски жженой извести всыпают в бак с водой и тщательно перемешивают мешалкой, полученную суспензию очищают от грубых механических примесей. Содержание окиси кальция в известковом молоке, применяемом для нейтрализации жижки, составляет около 115 г в 1 л.

Нейтрализуют жижку способом холодного или горячего насыщения. Самым простым является способ холодного насыщения жижки, отстоявшейся от нерастворимой смолы, но не освобожденной от растворимой.

По этому способу жижку, отстоявшуюся от нерастворимой смолы, нейтрализуют до слабощелочной реакции кусковой (жженая) или кашицеобразной (гашеная) известью, которую подают небольшими порциями при тщательном перемешивании. Неполная нейтрализация жижки приводит к потерям кислоты и коррозии аппаратуры, а перещелачивание ее повышает содержание свободной извести и соответственно уменьшает содержание уксуснокислого кальция в уксуснокальциевом порошке. Нейтрализованную жижку отстаивают, наверх всплывает некоторое количество смолы, вниз опускается шлам (механические примеси).

Смолу снимают ковшом, осветленную нейтрализованную жижку сливают в сборник, а шлам промывают водой и удаляют из цеха. Промывную воду присоединяют к осветленной нейтрализованной жижке, помещаемой в куб для отгонки спирта-сырца.

В кубе после перегонки остается раствор уксуснокальциевой соли, который упаривают в коробке и сушат на плитах горячими дымовыми газами. Выделяющиеся при выпарке и сушке водяные пары уходят в атмосферу. Конечным продуктом сушки является черный уксуснокальциевый порошок с содержанием 60—70% безводного уксуснокислого кальция, считая на безводный порошок.

Спирт-сырец, если его вырабатывают, в последующем подвергают очистке и ректификации.

Несколько улучшенным является способ холодного насыщения жижки, освобожденной и от растворимой смолы. Последнюю удаляют путем перегонки жижки до ее нейтрализации или путем промывки обесспиртованного раствора уксуснокальциевой соли, промытой отстойной смолой. В первом случае получается серый уксуснокальциевый порошок с содержанием 78—85% безводного уксуснокислого кальция, считая на безводный порошок; во втором случае — сероватый порошок с содержанием до 75% уксуснокислого кальция.

Способ холодного насыщения в том или ином виде применяется лишь на мелких заводах сухой перегонки дерева.

Более совершенным является способ горячего насыщения, встречающийся на сухоперегонных заводах малой и средней производительности. По этому способу жижку после отстаивания перегоняют в кубе-испарителе. Образующиеся пары легколетучих веществ (спирты, эфиры, кетоны, альдегиды), кислот и воды пропускают через слой известкового молока в одном или двух насытителях, в которых кислоты нейтрализуются, а остальные пары проходят в холодильник и конденсируются. В перегонном аппарате остается растворимая смола, которую выводят в сборник. Процесс перегонки и нейтрализации заключается в следующем: отстоявшуюся жижку переливают в куб-испаритель, из него пары отводят в первый насытитель. В насытителе кислые пары барботируют через слой известкового молока высотой до 35 см, где почти полностью нейтрализуются. Образуется раствор уксуснокальциевой соли. Его спускают в сборник и в течение суток отстаивают от механических примесей. Для полноты нейтрализации пары из первого насыпителя можно пропустить через второй насытитель, который (для удобства работы) соединен также с кубом-испарителем. Пары из насыпителя (второго или первого) конденсируются в холодильнике, полученный спирт-сырец отводят в сборник. Чтобы повысить крепость спирта-сырца, практически отбирают конденсат при отгонке первых 30% жижки, а остальные пары выпускают в атмосферу. Получаемый сырец содержит 6—10% (объемн.) спирта. Раствора с содержанием 20—25% уксуснокислого кальция получается около 65% от веса жижки. Растворимой смолы, влажностью около 30% и кислотностью до 10%, получается примерно 7% от веса жижки.

Сложные эфиры, содержащиеся в жижке, могут быть использованы в качестве растворителя, но при барботировании их паров через известковое молоко в насытителех они омыляются, выделяя соответствующие спирты и кислоты. Если требуется сохранить эти эфиры, то трехкубовый аппарат снабжают дефлегматором. Через него в начале перегонки пропускают пары из куба-испарителя и медленно отбирают так называемый кислый спирт-сырец, имеющий в своем составе не только спирты и эфиры, но и некоторое количество кислоты (до 2%). Как только

пробы кислого спирта с 15%-ным раствором поваренной соли перестанут давать всплываемые масла (эфир), отбор кислого спирта прекращают и пары из куба-испарителя направляют в насытитель. Дальнейший процесс описан выше. Выход кислого спирта крепостью 10—15% (объемных) равен 5—8% от веса жижки.

Упаривание раствора уксуснокальциевой соли и сушка упаренного раствора

Отстоявшийся раствор уксуснокальциевой соли в простейшем случае упаривают в чаше до кашицеобразного состояния (при этом концентрация уксуснокислого кальция достигает 40—55%) и сушат на плитах при температуре не выше 120—130° до влажности 6%. Высушенный порошок упаковывают в рогожные кули или бумажные мешки. Обогревают чаши глухим паром, а плиты — отходящими дымовыми газами. Выпарные чаши, как и плиты, просты по устройству, но малопроизводительны и создают тяжелые условия для работы. К тому же выпарные чаши требуют большого расхода пара.

Более совершенным является упаривание раствора в трехкорпусном вакуум-выпарном аппарате до концентрации сухих веществ 30—32%, при которой уксуснокислый кальций еще не кристаллизуется. Дальше раствор концентрируют на барабанных сушилках до пастообразного состояния, когда содержание влаги составляет 45—50%. Сушат пасту на вертикальных ленточных сушилках до влажности 6—14%.

Упомянутый здесь вакуум-выпарной аппарат имеет много общего с применяемым для обессмоливания обесспиртованной жижки, который описан ниже.

Барабанная сушилка состоит из двух медленно вращающихся барабанов, частично погруженных в раствор. Барабаны обогреваются насыщенным паром давлением 2—2,5 атм, наружная поверхность их смачивается слоем раствора уксуснокальциевой соли, успевающего за один оборот барабана упариться до пастообразного состояния. Пары воды удаляются из помещения, а пастообразную массу снимают ножом, и она падает в бункер под сушилкой. Эту массу ленточным транспортером подают в смеситель и далее в загрузочный ящик вертикальной ленточной сушилки, состоящей из прямоугольной камеры, разделенной перегородками на секции, в которых по роликам движется сетка. В загрузочном ящике сетка захватывает в свои ячейки пасту и проходит с ней по сушильной камере навстречу дымовым газам, поступающим с температурой 200—250°. Высушенный уксуснокальциевый порошок вытряхивается из сетки на ленточный транспортер и подается на упаковку. Сушилка снабжена вентилятором и циклоном для улавливания пыли из отходящих газов. Производительность такой сушилки 1,2 кг порошка в час

на 1 м² сетки. Следует заметить, что при углежжении и сжигании древесины в топке-генераторе порошок получают в пульверизационной сушилке (подовой или бесподовой) из раствора уксуснокальциевой соли, образуемого путем улавливания кислоты непосредственно из парогазовой смеси.

При переработке жижки спиртопорошковым методом выход серого порошка из 1 скл. м³ переугленных березовых дров составляет 27—30 кг, а черного — 25—30 кг.

Очистка и ректификация спирта-сырца и кислого спирта

Для очистки и укрепления спирта-сырца и кислого спирта применяют ректификационные аппараты периодического действия. Спирт-сырец разгоняют на три фракции: головную, среднюю и хвостовую. Первая фракция, крепостью 60—70% (объемных), содержит главным образом эфиры, ацетон и небольшую часть метанола. Вторая фракция, крепостью 80—90%, в основном состоит из метанола и третья, крепостью 20—30%, преимущественно из спиртовых масел, метанола в ней немного. Аллиловые масла, содержащиеся в третьей фракции, неприятно пахнут и вредно влияют на зрение. Остаток от перегонки спускают из куба в канализацию, содержание спирта в нем составляет 5—15% от спирта, загруженного в куб. При повторной ректификации полученные фракции разбавляют водой до крепости 20—30% (объемных), что облегчает выделение масел и улучшает отделение легкокипящих компонентов. В результате ректификации этих раздавленных фракций получают легкие масла (эфиры); ацетиновый спирт крепостью 90—92% (объемных), содержащий не менее 55% ацетона; спирт крепостью 95—97% (объемных), содержащий 20—25% ацетона; укрепленный метанол крепостью 98,6—98,8% (объемных); аллиловый спирт крепостью 40—50% (объемных). В кубовом остатке содержится 11—13% спирта от загруженного на ректификацию. Этот спирт уходит в канализацию и является потерей в производстве.

При ректификации кислого спирта получают следующие фракции: эфирно-древесные масла (ЭДМ), содержащие не менее 75% эфиров; растворитель ацетометилацетат (АМА), содержащий не менее 60% эфиров, в его состав входит метилацетат и небольшое количество ацетона; растворитель — легкие древесные масла (ЛДМ), состоящий из ацетона, метанола, метилацетата и других эфиров; укрепленный метанол; хвостовой погон, состоящий из смеси аллилового спирта, метанола и тяжелых древесных масел.

На спиртопорошковых заводах выход спиртовых продуктов (в 100%-ном выражении) составляет 7—8 кг из 1 скл. м³ переугленных березовых дров. Его можно увеличить путем уменьшения потерь.

Переработка жижки путем непосредственного извлечения уксусной кислоты

На смену устаревшему спиртопорошковому методу переработки жижки пришли новые, более совершенные методы, основанные на непосредственном извлечении уксусной кислоты из жижки. При них не расходуются химикаты (известь, серная кислота), снижается расход пара, электроэнергии, воды и рабочей силы, повышается коэффициент извлечения уксусной кислоты и соответственно выход ее на единицу перерабатываемой древесины. То обстоятельство, что в настоящее время еще применяют спиртопорошковый метод переработки жижки, объясняется тем, что он сравнительно прост.

К методам непосредственного извлечения уксусной кислоты из жижки относятся: экстракция уксусной кислоты из обесспиртованной и обессмоленной жижки (иногда только обесспиртованной) органическими растворителями; азеотропное обезвоживание паров обесспиртованной и обессмоленной жижки (укрепление растворов уксусной кислоты); абсорбция уксусной кислоты из паров перегнанной жижки смоляными маслами.

Работа по этим методам обычно сводится к обесспиртовыванию и обессмоливанию жижки и извлечению из нее уксусной кислоты.

Обесспиртовывание жижки заключается в отгонке спиртовых продуктов, в состав которых входят все легколетучие компоненты, содержащиеся в жижке, и те высококипящие вещества, которые перегоняются в смеси с ними. Обессмоливают жижку путем отделения нерастворимой смолы отстаиванием, а растворимой — перегонкой или частичной экстракцией. Последовательность отдельных операций и пути их проведения зависят от метода извлечения уксусной кислоты из жижки.

Обесспиртовывание жижки

Спиртовые продукты отгоняют от жижки в обесспиртовывающем непрерывнодействующем ректификационном аппарате (рис. 12). Жижка подается через дефлегматор-подогреватель 3, где нагревается до температуры около 50°, и поступает на верхнюю тарелку исчерпывающей колонны 6, в которой отгоняются спиртовые продукты. Полноту исчерпывания проверяют путем отбора пробы паров с нижних тарелок исчерпывающей колонны. Обесспиртованная жижка из колонны поступает через холодильник 10 в баки-отстойники для отделения от нерастворимой смолы. Пары из исчерпывающей колонны переходят в укрепляющую колонну 12, где содержание легколетучих компонентов в них увеличивается. На нижних тарелках колонны при температуре 97—98° накапливаются легкие смоляные масла, которые через холодильник 11 и флорентину 13 поступают в сборник. Дистил-

лят из паров укрепляющей колонны является метанолом-сырцом. Воздушники спиртовых аппаратов и емкостей соединены с абсорбером 19, благодаря чему уменьшаются потери спиртовых продуктов.

Вследствие конденсации содержащихся в жижке фенолов и альдегидов в формальдегидные смолы, которые вместе с другими продуктами пиролиза образуют очень вязкую массу, на

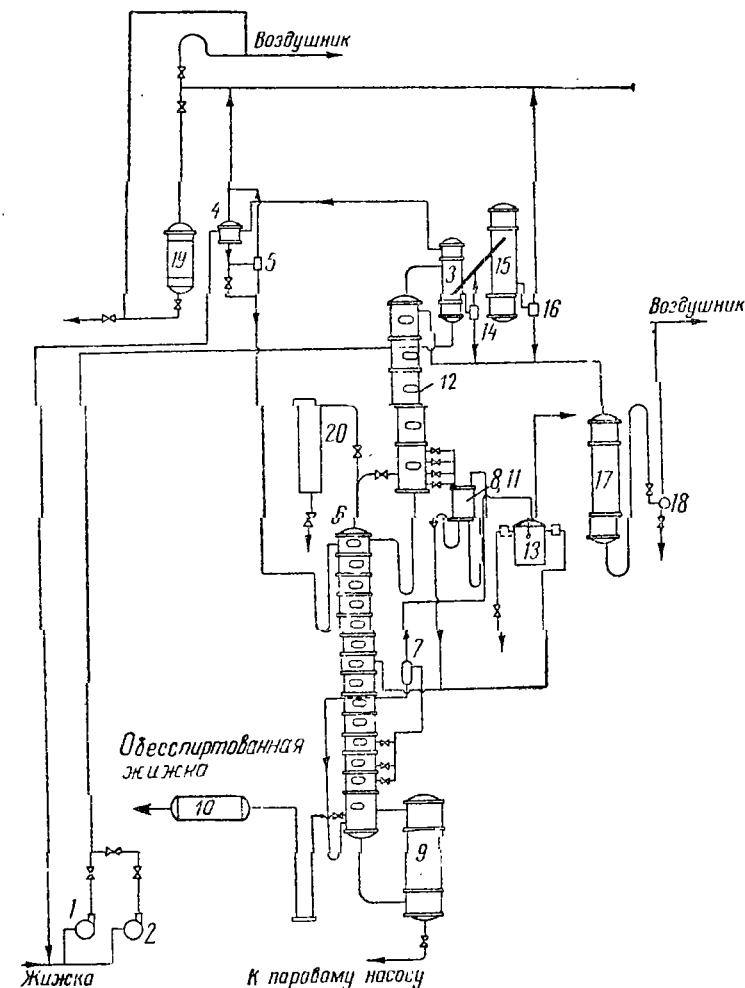


Рис. 12. Обесспиртовывающий аппарат:

1 и 2 — насосы; 3 — дефлегматор-подогреватель; 4 — бачок постоянного уровня; 5, 14 и 16 — измерители скорости; 6 — исчерпывающая колонна; 7 — разделитель; 8 и 11 — змеевиковые холодильники; 9 — кипятильник (испаритель); 10 — холодильник; 12 — укрепляющая колонна; 13 — флорентина; 15 и 20 — конденсаторы; 17 — кожухотрубный холодильник; 18 — смотровой фонарь; 19 — абсорбер.

тарелках исчерпывающей колонны и трубках кипятильника выпадает пек. Указанные аппараты очищают от пека раз в 3—4 недели; укрепляющую колонну чистят раз в 3 месяца.

Для того чтобы уменьшить осмоление аппаратуры, жижку подают на обесспиртовывание вместе с нерастворимой смолой, в которой содержатся смоляные масла, способные растворять продукты конденсации. В этом процессе нерастворимую смолу можно заменить смоляными маслами.

В результате перегонки жижки на обесспиртовывающем аппарате получается метанол-сырец, обесспиртованная жижка и легкие смоляные масла. Крепость метанола-сырца 60—75% (объемных). Выход его от переработанной жижки 6—7% (весовых). Метанол-сырец содержит (в вес. %): спиртов 40—55, эфиров 7—13, альдегидов и кетонов 16—17, кислот 0,2—0,3.

Обесспиртованная жижка почти полностью освобождена от легколетучих компонентов, в ней содержится (в вес. %): спиртов 0,15—0,25, кислот 9,5—10,5, растворимой смолы 4,5—6, остальное вода.

Легкие смоляные масла содержат фенолы (15—20%), фурфурол (до 5%), некоторое количество высших кетонов и эфиров, нейтральные вещества. Выход этих масел составляет 0,4—0,5% (весовых) от переработанной жижки. В смеси с легкими маслами из маслоотстойников для кислой воды они могут быть использованы в качестве флотационных масел или переработаны на дегтярное масло.

Обессмоливание обесспиртованной жижки

Обесспиртованную жижку после отстаивания и отделения от нерастворимой смолы перегоняют для освобождения от растворимой смолы. Перегонку можно заменить частичной экстракцией этилацетатом или дихлорэтаном, но в этом случае смолистые вещества переходят в экстракт, из которого их нужно выделять путем отгонки растворителя, обезвоживания и извлечения кислот.

Жижку перегоняют в однокорпусных аппаратах (испарители) или трехкорпусных вакуум-выпарных аппаратах. Первыми пользуются при извлечении уксусной кислоты из кислой воды в паровой фазе методом азеотропии, или абсорбции, вторым — при извлечении уксусной кислоты из кислой воды в жидкой фазе методом экстракции.

В трехкорпусном вакуум-выпарном аппарате корпуса соединены между собой последовательно, каждый из них имеет внутреннюю, или выносную, нагревательную трубчатку (испаритель) и ловушку.

При трехкорпусном вакуум-выпарном аппарате с выносными испарителями (рис. 13) обесспиртованную и отстаившуюся

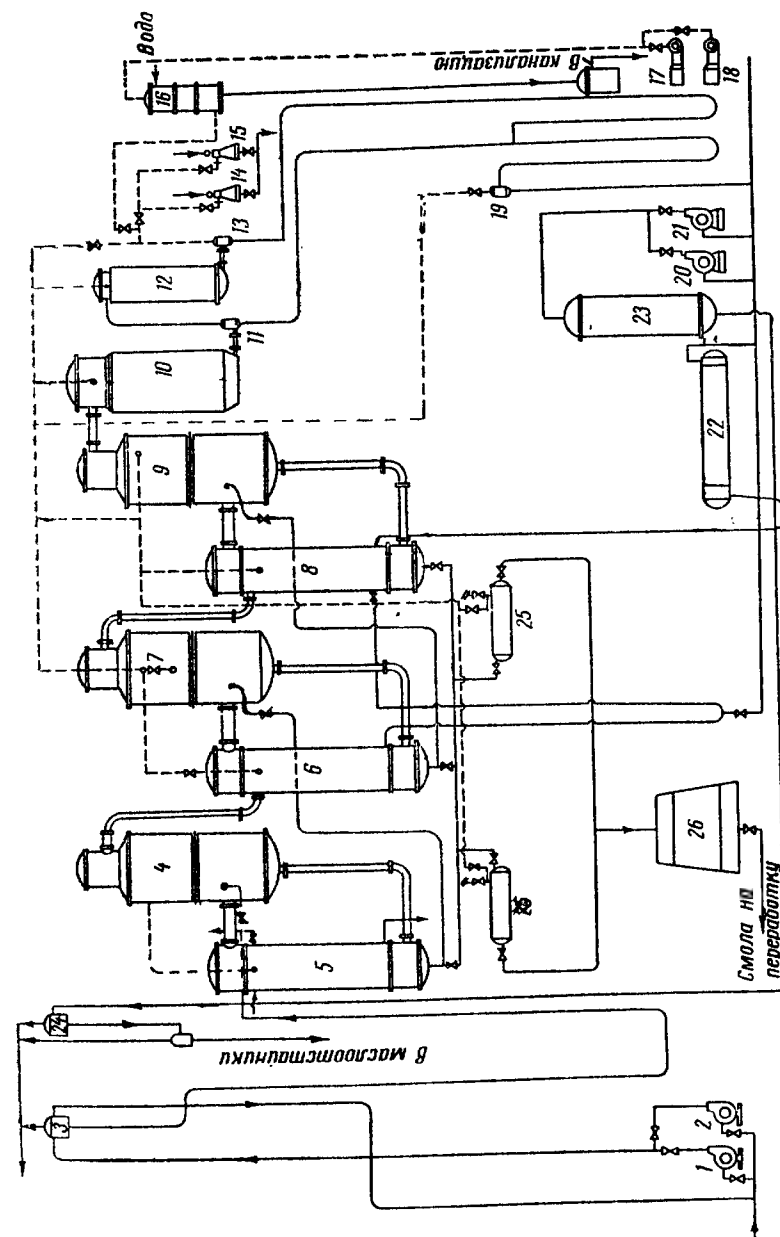


Рис. 13. Трехкорпусный вакуум-выпарной аппарат

1, 2, 20 и 21 — центробежные насосы; 3 и 24 — баки постоянного уровня; 4, 7 и 9 — соответственно первый, второй и третий корпус аппарата; 5, 6 и 8 — испарители первого, второго и третьего корпусов; 10 и 12 — конденсаторы; 11, 13 и 19 — разделители; 14 и 15 — эжекторы; 16 — скруббер; 17 и 18 — вакуум-насосы; 22 и 23 — холодильники; 25 — вакуум-приемник; 26 — сборник растворимой смолы

жижку подают насосом в первый 4 корпус аппарата. Здесь, как и в других корпусах, жижка растекается по наклонной сегментной тарелке, занимающей примерно половину сечения корпуса, что способствует лучшей сепарации пара. Из корпуса жижка поступает в низ испарителя 5, откуда парожидкостная эмульсия возвращается в первый корпус. Циркуляция жижки между корпусом и испарителем улучшает процесс теплообмена. В первом корпусе аппарата разрежение обычно не создается и температура держится в пределах 106—108°. Пары кислой воды с примесью масел проходят через ловушку в межтрубное пространство испарителя 6 второго корпуса, где используются в качестве греющего агента. Частично упаренная жижка из нижней части испарителя первого корпуса, ввиду разности давлений, переходит во второй корпус 7, разрежение в котором составляет около 300 мм рт. ст. Циркулируя между вторым корпусом и его испарителем, жижка обогревается соковым паром из первого корпуса. Выделившиеся пары кислой воды с примесью масел проходят через ловушку и в качестве греющего агента поступают в межтрубное пространство испарителя 8 третьего корпуса, туда же направляют конденсат из межтрубного пространства испарителя второго корпуса. Упаренная жижка из нижней части испарителя второго корпуса переходит в третий корпус 9, где разрежение составляет не менее 600 мм рт. ст. Здесь, как и во втором корпусе, имеет место самоиспарение. В третьем корпусе жижка окончательно упаривается, в результате чего получается некоторое количество паров кислой воды с примесью масел и растворимая смола. Пары из третьего корпуса также проходят через ловушку и поступают в основной и дополнительный конденсаторы 10 и 12. Полученный из этих паров конденсат, а также конденсат из межтрубного пространства испарителя третьего корпуса, прошедший холодильник 22, направляются через холодильник 23 в маслоотстойники для отделения кислой воды от масел. Воздух из системы удаляется паровым эжектором 14 или 15, либо вакуум-насосом 17 или 18.

Растворимую смолу из испарителя третьего корпуса периодически спускают при помощи вакуум-приемников 25, временами ее спускают также из испарителей первого и второго корпусов, чтобы предупредить этим их засмоление. Получаемая при обессмоливании жижки кислая вода содержит около 10% кислот, 1,5% смолистых веществ и около 90% воды. Растворимая смола, в свою очередь, содержит около 10% кислот, 50—55% масел и пека и 30—35% воды.

Обезвоживание смолы

Этот процесс проводят в аппаратах непрерывного либо периодического действия. В непрерывнодействующем смолообезвоживающем аппарате (рис. 14) при работе под атмосферным

давлением смола из сборника подается насосом через подогреватель 3 в колонну 4, на всех тарелках которой расположены змеевики для глухого пара. Опускаясь в колонне навстречу водяным парам из барботера и парам кислой воды, смола проходит в кипятильник 9, а из него — в сборник обезвоженной смолы.

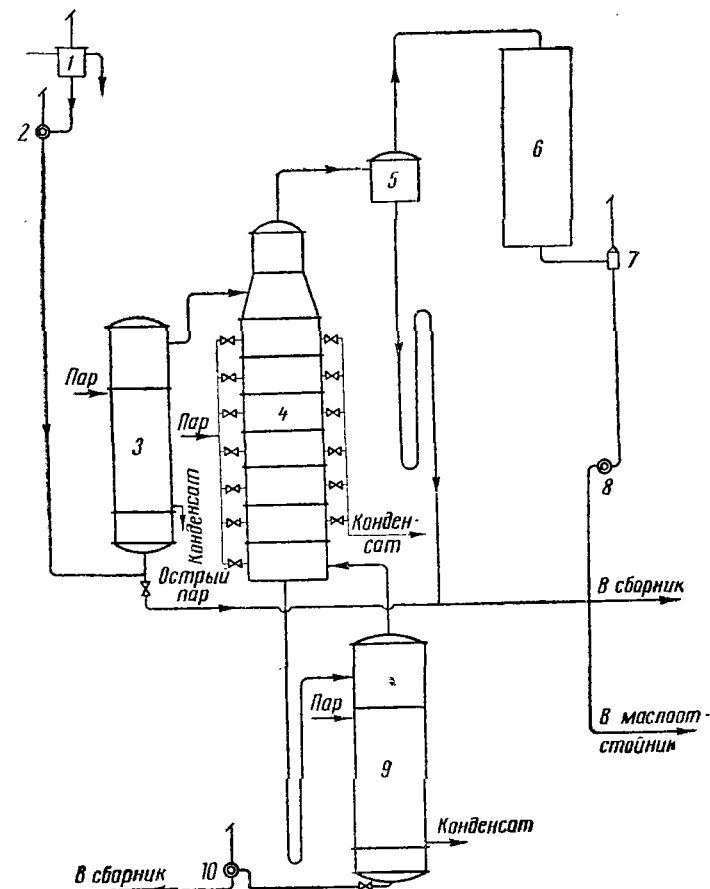


Рис. 14. Непрерывнодействующий смолообезвоживающий аппарат:

1 — бак постоянного уровня; 2, 8 и 10 — смотровые фонари; 3 — подогреватель; 4 — колонна; 5 — пеноуловитель; 6 — холодильник; 7 — разделитель; 9 — кипятильник

Конденсат из паров колонны в виде кислой воды с примесью масел направляется в маслоотстойники.

Для работы под разрежением (200 мм рт. ст.) смолообезвоживающий аппарат присоединяют к вакуумной линии трехкорпусного выпарного аппарата, обессмоливающего жижку, и

снабжают двумя периодически действующими вакуум-бачками для отбора кислой воды в маслоотстойники и барометрической трубой для отвода обезвоженной смолы в сборник.

Получаемая при обезвоживании смолы кислая вода должна содержать не менее 8—10% кислот. Обезвоженная смола обычно содержит 4—6% кислот, в том числе летучих кислот 2—3%. Влажность ее не должна превышать 10%.

Если обезвоживание ведут до получения товарных сортов смолы — кондиционной или уваренной, то содержание воды должно быть не более 3% в первой и 4% во второй.

В периодически действующем аппарате смолу обезвоживают в кубе со змеевиком для глухого пара и барботером для острого пара. Куб соединен с холодильником высокой трубой диаметром не менее 5 дюймов.

При перегонке кислая вода с примесью масел из холодильника направляется в маслоотстойники. Чтобы смола не попала в холодильник, разогревают ее в кубе осторожно. После отгонки кислой воды обезвоженная смола паровым насосом откачивается в сборник. При загрузочной емкости куба 11 т смолы полный оборот его составляет 25—30 часов.

Кислую воду частично освобождают от содержащихся в ней смоляных масел путем отстаивания ее в деревянных, последовательно соединенных отстойниках. При этом легкие смоляные масла, в количестве 1—1,5% от веса кислой воды, всплывают наверх, а тяжелые опускаются на дно. Легкие смоляные масла, как это уже упоминалось выше, используются в качестве флотационных масел или перерабатываются на дегтярное масло. Тяжелые масла присоединяются к смоле. Кислая вода после отстаивания еще содержит некоторое количество масел, в таком виде ее спускают в сборник, а оттуда подают на экстракцию.

Экстракция уксусной кислоты из кислой воды

Уксусная кислота, содержащаяся в кислой воде, извлекается органическим растворителем, который должен хорошо растворять уксусную кислоту, но плохо — ее примеси и воду, быть доступным и дешевым, обладать малой растворимостью в воде, низким удельным весом, небольшой теплоемкостью, низкой температурой кипения, небольшой теплотой испарения и минимальной огнеопасностью, взрывоопасностью и токсичностью. Растворяющая способность растворителя в данном случае характеризуется коэффициентом распределения уксусной кислоты, выражающим отношение концентрации уксусной кислоты в экстракте к концентрации ее в проэкстрагированной кислой воде. Чем больше коэффициент распределения, тем лучше идет процесс экстракции. Коэффициент распределения не является постоянной величиной и изменяется в зависимости от концентрации кислоты в кислой воде, природы и количества растворителя, кон-

такта и времени взаимодействия между кислой водой и растворителем и их температуры. Наиболее высокий коэффициент распределения имеют такие растворители, как этилацетат и дихлорэтан, за ними следует серный эфир и др.

Экстракция уксусной кислоты серным эфиром

Экстрагируют в непрерывнодействующем экстракторе. Это медная цилиндрическая колонна с горизонтальными деревянными или медными перегородками (тарелками). Высота экстрактора около 9 м, диаметр 0,75—0,91 м. Тарелки применяют двойного типа: с кольцевым вырезом по центру и с кольцевым отверстием по периферии. Путем чередования этих тарелок удлиняют путь движения кислой воды и растворителя, что улучшает контакт между ними.

Экстрактор снабжен распределительной гребенкой для регулирования отъема проэкстрагированной кислой воды.

Кислую воду для экстракции подают насосом через скруббер 3 (рис. 15) на верхнюю тарелку экстрактора 6. В скруббере кислая вода поглощает пары серного эфира, поступающие с газом из воздушников аппаратов и емкостей, в которых находится серный эфир. Под нижнюю тарелку экстрактора подводят серный эфир из буферной цистерны 7, куда он поступает из эфирохранилища и после регенерации. Соотношение (по объему) эфира (кислотность его не более 0,01%) к кислой воде принимают равным 2,7—2,8:1, температура их не должна превышать 20°. Кислая вода спускается по тарелкам экстрактора вниз, а серный эфир поднимается по ним вверх. В результате противоточного зигзагообразного движения растворитель извлекает кислоту из кислой воды. Более эффективным является принудительное смешение кислой воды с растворителем. Растворитель, насыщенный кислотой (экстракт), называется эфирокислотой. Последняя собирается в верхней части экстрактора, отстаивается от увлеченных капелек кислой воды и непрерывно отводится в сборнике 9. Проэкстрагированная кислая вода с некоторым содержанием эфира, называемая эфироводой, собирается в нижней части экстрактора и непрерывно отводится через поднятую вверх гребенку в сборник 10. Состав эфирокислоты (в % вес.): кислот 3,5—5, смолистых веществ 2—3,5, воды 1—2, остальное — серный эфир. Состав эфироводы (в % вес.): серного эфира 7—8, кислот около 0,4, масел и других примесей до 1, остальное — вода.

Экстракция уксусной кислоты из кислой воды этилацетатом

Вместо серного эфира, в качестве растворителя для извлечения уксусной кислоты из кислой воды применяют этилацетат. Он имеет следующие преимущества по сравнению с серным эфиром:

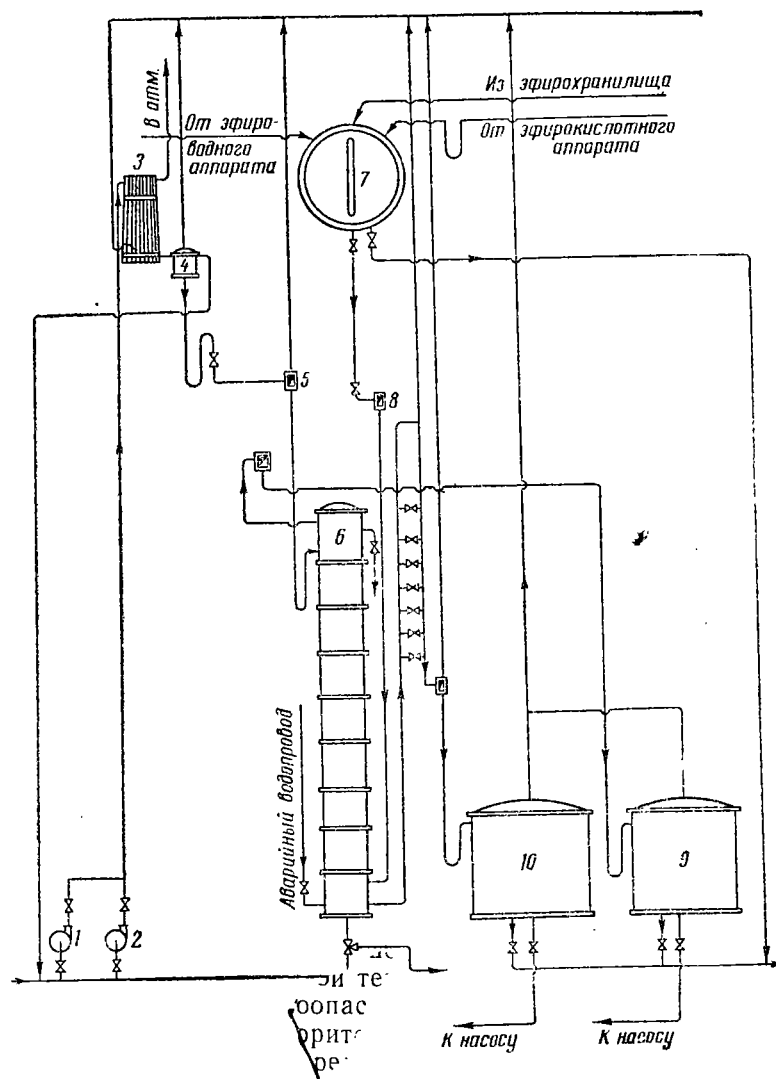


Рис. 15. Экстракционная установка:

1 и 2 — насосы; 3 — скруббер; 4 — бачок постоянного уровня; 5 и 8 — измерители скорости; 6 — экстрактор; 7 — буферная цистерна; 9 — сборник эфирокислоты; 10 — сборник эфироводы

1) более высокий коэффициент распределения уксусной кислоты (до 0,97 при этилацетате, когда кислая вода содержит 8—10% кислот и объемное соотношение между этилацетатом и кислой водой составляет 1,6—2:1; от 0,4 до 0,77 при серном эфире и некоторых других растворителях, в частности от 0,4 до 0,5 при серном эфире, когда жижка содержит 6—9% кислот и объемное соотношение между серным эфиром и жижкой составляет 2,75:1);

2) меньшая летучесть (в 2,9 раза) и взрывоопасность (температура вспышки — 2,2° вместо — 40°);

3) более высокая концентрация черной кислоты (85—90% вместо 55—67%);

4) меньший расход растворителя в расчете на 1 т товарной уксусной кислоты (15—25 вместо 25—40 кг);

5) несколько больший коэффициент извлечения кислот из кислой воды (96—97% вместо 95%), что соответственно увеличивает выход товарной кислоты (14,6 кг из 1 кл. м³ березовых дров вместо 14,2 кг, оба показателя получены при пиролизе древесины в стационарных вагонных ретортах);

6) меньший, в расчете на полную переработку жижки, расход пара (на 18%), воды (на 37%) и меди для аппаратуры (на 9%).

Недостатками этилацетата по сравнению с серным эфиром является способность омыляться, более высокая температура кипения (77,15° вместо 34,5°), большая теплота испарения (87,6 ккал/кг вместо 84,5 ккал/кг), повышенный удельный вес (при температуре 20° — 0,9 вместо 0,714). Последнее приводит к более медленному отделению экстракта от увлеченных капелек кислой воды, в связи с чем скорость движения жидкостей в экстракторе приходится уменьшать, а габарит его увеличивать.

Требования к качеству растворителя высокие, в нем должно быть не менее 96—97% этилацетата, так как повышенное содержание примесей увеличивает в 2—3 раза его расход.

При экстракции кислой воды этилацетатом эфирокислота содержит 4—4,5% кислот, а эфировода до 0,2% кислот и около 8% эфира.

Этилацетатом можно извлечь кислоту и из неперегнанной жижки (обесспиртованной и необесспиртованной), но после тщательного отстаивания и отделения нерастворимой смолы. Такая жижка содержит растворимую смолу и обессмоливанию в трехкорпусном выпарном аппарате не подвергается. Подобное упрощение процесса является достоинством данного метода переработки жижки. Однако он не лишен и недостатков. Основные из них: 1) повышенное объемное соотношение между растворителем и жижкой (при кислотности жижки 10—13% оно составляет 2,5—3:1), несмотря на это, высокая кислотность эфироводы (до 0,6%) и большая загрязненность отбросной воды с эфироводного аппарата окисляющимися и бромлирующимися

веществами; 2) пониженная кислотность черной уксусной кислоты (40—45%, в результате чего из не получается более слабая техническая уксусная кислота, содержащая сравнительно много

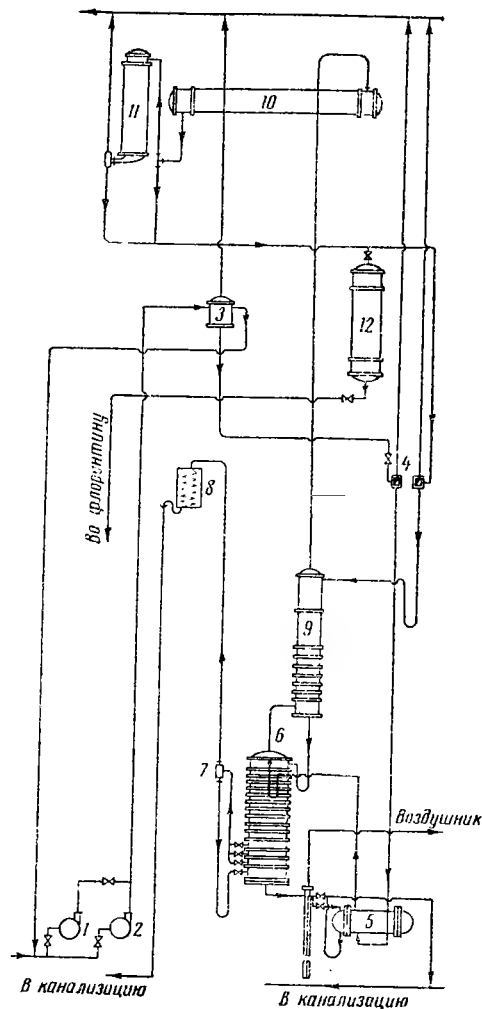


Рис. 16. Эфироводный аппарат:

1 и 2 — насосы; 3 — бакочек постоянного уровня; 4 — измеритель скорости; 5 — теплообменник; 6 — истощающая колонна; 7 — разделитель; 8 и 12 — холодильники; 9 — укрепляющая колонна; 10 и 11 — конденсаторы

щей колонны 6. Опускаясь по колонне, смесь освобождается от эфира, полноту истощивания которого проверяют путем отбора пробы паров с нижних тарелок истощающей колонны. В низ

воды и смолистых загрязнений; очистка технической кислоты от смолистых веществ затруднительна, усложнена также дальнейшая переработка ее; 3) большие потери кислоты вследствие наличия в черной уксусной кислоте значительного количества смолы, которая удерживает ее; 4) загрязнение аппаратуры растворимой смолой усложняет и ухудшает ее работу на многих этапах технологического процесса переработки жижки.

Из сказанного следует, что экстрагировать этилацетатом можно и неперегнанную жижку, но, чтобы это было рентабельно, нужно предварительно освободить ее от смолы путем очистки парогазовой смеси в смолоотделителе.

Регенерация растворителя из эфироводы

Для отгонки растворителя (серный эфир или этилацетат) из эфироводы применяется непрерывнодействующий ректификационный аппарат (рис. 16).

Эфироводу из сборника подают насосом через теплообменник 5 на верхнюю тарелку истощающей

исчерпывающей колонны для обогрева и ускорения отгонки эфира подают острый пар. Из нижней части истощающей колонны через теплообменник отводят отбросную воду. Она содержит, в зависимости от растворителя, до 0,4—0,7% кислоты и довольно много окисляющихся и бромлирующихся веществ, поэтому перед спуском в канализацию ее очищают от вредных примесей. Из верхней части колонны пары переходят в укрепляющую колонну 9. Конденсат из паров этой колонны, отбираемый через холодильник 12, направляется во флорентину. Из нее верхний слой (растворитель) поступает в буферную цистерну для эфира, а нижний водный слой спускается в сборник эфироводы.

Переработка эфирокислоты

Для отгонки растворителя (серный эфир или этилацетат) из экстракта (эфирокислота) также применяется непрерывнодействующий ректификационный аппарат (рис. 17). Он отличается от предыдущего, в частности, тем, что имеет более мощную конденсационную систему и обогревается глухим паром. При работе аппарата экстракт из сборника подают в подогреватель 5, где он нагревается до температуры около 50° и в виде жидкости и пара поступает в нижнюю часть укрепляющей колонны 6. Пары поднимаются по колонне вверх, а жидкость стекает в истощающую колонну 7 и, спускаясь по ней вниз, освобождается от эфира, в результате чего получается черная уксусная кислота — сырец, которую отводят в сборники 10. Если в качестве растворителя применяют серный эфир, то концентрация черной уксусной кислоты равна 55—67%, при экстракции этилацетатом — 85—90%. Из верхней части укрепляющей колонны пары поступают в семикорпусный конденсатор 12 и дополнительный конденсатор 14, конденсат из них стекает во флорентину 15. Отсюда часть эфира в виде флегмы возвращается в укрепляющую колонну, а остальное количество его следует через холодильник 18 в буферную цистерну для эфира и используется для экстракции. Водный слой из флорентины спускают в сборник эфироводы. Содержание кислоты в регенерированном эфире (из эфироводы и эфирокислоты) 0,01—0,02% (для этилацетата 0,02—0,03%).

Очистка черной уксусной кислоты и ее полуфабрикатов в аппаратах периодического и непрерывного действия

Черная уксусная кислота, получаемая в эфирокислотном аппарате, содержит уксусную кислоту и ее гомологи, воду, смолистые вещества, альдегиды, кетоны и другие примеси. Предварительно очищают и укрепляют черную уксусную кислоту путем

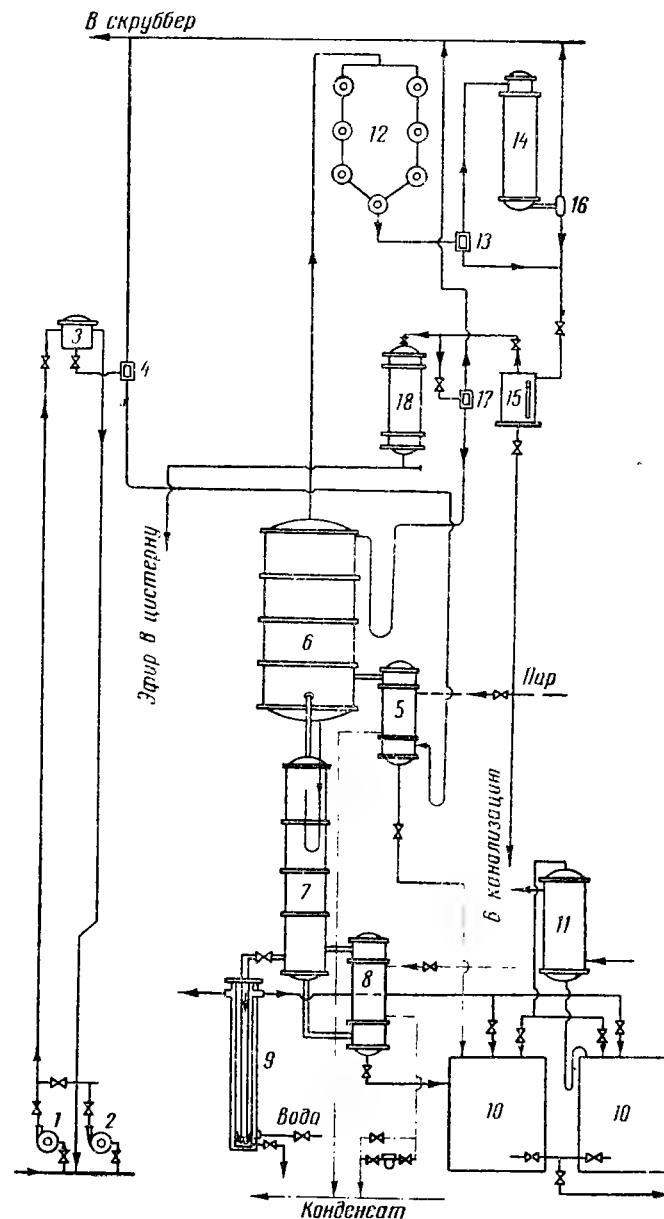


Рис. 17. Эфирокислотный аппарат:

1 и 2 — насосы; 3 — бачок постоянного уровня; 4 и 17 — измерители скорости; 5 — подогреватель; 6 и 7 — укрепляющая и исчерпывающая колонны; 8 — кипятильник; 9 — охлаждаемый гидравлик; 10 и 11 — сборники черной уксусной кислоты с конденсатором к ним; 12 — семикорпусный конденсатор; 13 и 16 — разделители; 14 — дополнительный конденсатор; 15 — флорентина; 18 — холодильник

ректификации, при этом получают слабые, крепкие и хвостовые погоны и кислый смолистый остаток.

Слабые погоны содержат много воды, легколетучие примеси и уксусную кислоту. Чем больше воды отгоняется со слабыми погонями, тем концентрированнее получаются крепкие погоны, которые представляют собой техническую уксусную кислоту и сырец ледяной уксусной кислоты или пищевой кислоты. В хвостовых погонах содержится много гомологов уксусной кислоты. Кислый смолистый остаток является наиболее тяжелокипящей частью черной уксусной кислоты.

Слабые погоны направляют на экстракцию вместе с кислой водой.

Техническую уксусную кислоту используют на месте или реализуют как товарный продукт для выработки ацетатных растворителей, солей уксусной кислоты, уксусного ангидрида и других веществ. Сырец ледяной или пищевой кислоты направляют в эссенционные аппараты, где наряду с перегонкой обрабатывают кислоту окислителями или другими химикатами для разрушения остатков вредных примесей, содержащихся в ней. Здесь получают чистые сорта уксусной кислоты (чистая ледяная, пищевая и реактивная) и нетоварные фракции. Последние направляют в соответствующие сборники при черноуксусном аппарате.

Хвостовые погоны из черноуксусного аппарата смешивают с технической уксусной кислотой, иногда их направляют в эссенционные аппараты.

Кислые смолистые остатки из черноуксусного и эссенционного аппаратов обычно перегоняют в кубах глухим и острым паром. Слабый погон возвращают на экстракцию, а крепкую кислоту выпускают как товарный продукт. При перегонке кислых смолистых остатков под вакуумом получают фракцию высших гомологов уксусной кислоты (пропионовая, масляная и др.). Последующей разгонкой ее под вакуумом можно выделить концентрат пропионовой кислоты и фракцию других высших гомологов уксусной кислоты (масляная, валериановая и др.).

Перегоняют черную уксусную кислоту в ректификационных аппаратах периодического или непрерывного действия.

В периодически действующем аппарате процесс протекает следующим образом. Черную уксусную кислоту помещают в куб, где нагревают глухим паром и подвергают перегонке через ректификационную колонну. Пары из колонны переходят в конденсатор. Часть полученного конденсата в виде флегмы возвращается в колонну, а остальное количество его поступает в холодильник и далее в соответствующий сборник.

Загрузка куба занимает 1 час, разогрев аппарата 1,5 часа, работа «на колонну» 1—1,5 часа. В этот период весь конденсат в виде флегмы возвращается в колонну для того, чтобы смыть

с тарелок в куб вещества, оставшиеся от предыдущей разгонки (масла, кислоты), и обеспечить таким образом четкое разделение черной кислоты на фракции. Отгон первой фракции (слабая кислота) ведут при большой флегме (6:1) в течение 12—14 часов, пока отгонятся масла. Средняя кислотность этой фракции 20—30%. Вторую фракцию (техническая уксусная кислота) отгоняют при флегме 4:1 в течение 10—12 часов, средняя кислотность ее 80—90%. Третью фракцию (сырец ледяной уксусной кислоты и пищевой кислоты) отбирают при флегме 4:1 и 3:1 в течение 4—6 часов, средняя кислотность ее 95—96%. Эту фракцию не следует охлаждать ниже 25°, так как ледяная уксусная кислота с концентрацией 98—99% кристаллизуется при температуре 15—16°. Четвертую фракцию, хвостовую, отгоняют в течение 2 часов без подачи флегмы на ректификационную колонну. В этот период применяют греющий пар давлением 10—12 атм. Средняя кислотность четвертой фракции 80—90%. Кислые смолистые остатки выгружают из куба в течение часа. Они содержат 11—13% летучих кислот при общей кислотности 20—25%. Выход кислого смолистого остатка равен 15—18% от веса черной уксусной кислоты. Общая продолжительность оборота чернокислотного аппарата составляет 36 часов.

В результате фракционированной разгонки черной уксусной кислоты, полученной при экстракции жижки серным эфиром, содержащаяся в ней кислота распределяется по фракциям следующим образом: в слабой кислоте 5—9%, в технической 40—45%, в сырье ледяной и пищевой кислоты 27—37%, в хвостовых погонах до 7%, в кубовом остатке 16—20%. Потери 2,5%.

Особенностью черной уксусной кислоты, полученной при экстракции жижки этилацетатом, является то, что она обладает повышенной концентрацией кислот (до 95—98% по отношению к воде вместо 70—80% при экстракции серным эфиром). В ней также больше смолистых веществ и содержатся остатки этилацетата. При переработке такой черной кислоты отгоняется меньше слабой кислоты, но она загрязнена примесью этилацетата, а техническая кислота получается более крепкой. Выход кислого смолистого остатка достигает 34% от веса черной уксусной кислоты.

В непрерывнодействующем чернокислотном аппарате (рис. 18) имеются две ректификационные колонны, одна для отгонки слабой кислоты, а другая для выработки технической кислоты. Черную уксусную кислоту подают на верх испаряющей части колонны 6 слабой кислоты. Опускаясь по ней вниз, навстречу парам, поднимающимся из кипятыльника (испаритель) 7, черная уксусная кислота освобождается от легколетучих компонентов. Из верхней части кипятыльника ее отводят в испаряющую часть колонны 8 технической кислоты. Из испаряющей части колонны слабой кислоты пары переходят в укрепляющую часть, а затем в дефлегматор 9. Полученный

конденсат в виде флегмы (2:1) возвращается в колонну слабой кислоты, а пары поступают в холодильник 12. Отсюда конденсат в виде слабой 12—18%-ной кислоты поступает на экстракцию.

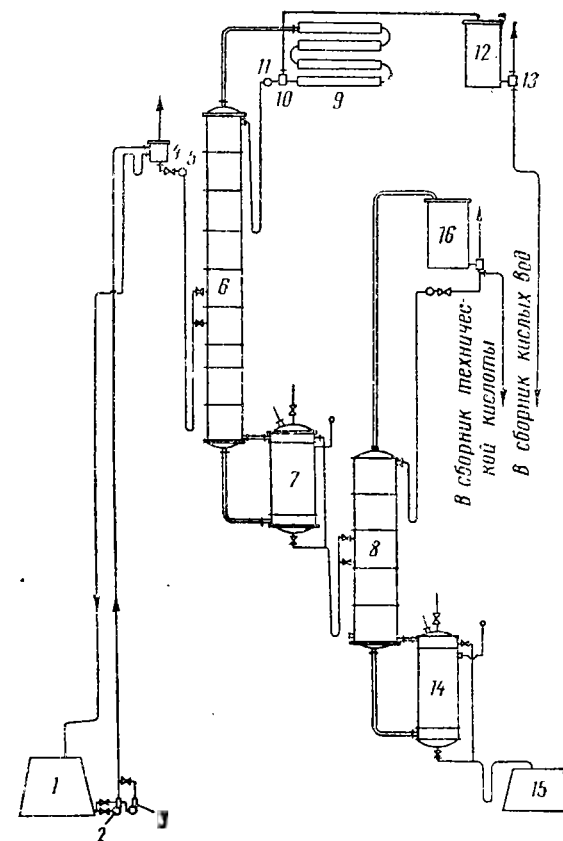


Рис. 18. Непрерывнодействующий чернокислотный аппарат:

1 — сборник черной уксусной кислоты; 2 и 3 — насосы; 4 — бак чок постоянного уровня; 5 и 11 — смотровые фонари; 6 — колонна слабой кислоты; 7 и 14 — кипятыльники; 8 — колонна технической кислоты; 9 — дефлегматор; 10 и 13 — разделители; 12 и 16 — холодильники; 15 — сборник кислого смолистого остатка

Укрепленная черная кислота опускается по испаряющей части колонны технической кислоты навстречу парам, поднимающимся из кипятыльника 14. При этом более летучие вещества отгоняются в укрепляющую часть колонны, а кислый смолистый остаток, содержащий не более 15% летучих кислот, отводят из верхней части кипятыльника в сборник 15.

Из укрепляющей части колонны технической кислоты пары переходят в холодильник 16. Отсюда часть конденсата в виде

флегмы (0,5:1) возвращается в колонну технической кислоты, а остальное количество его отбирается в виде технической 90—92%-ной уксусной кислоты.

Для выработки ледяной кислоты из черной уксусной кислоты, полученной при экстракции жижки этилацетатом, пользуются трехколонным ректификационным аппаратом. В этом случае перегнанная черная кислота, освобожденная в испарителях от смолистого остатка, поступает в верх исчерпывающей колонны слабой кислоты. Опускаясь по ней вниз в куб-испаритель, она освобождается от легколетучих компонентов и в виде хвостовой фракции, содержащей высшие гомологи уксусной кислоты, поступает через холодильник в бак для чернокислотных остатков. Из исчерпывающей колонны слабой кислоты пары переходят в укрепляющую колонну, а из нее в конденсатор. Часть полученного конденсата в виде флегмы возвращается в укрепляющую колонну, а остальное количество его в виде 70—75%-ной кислоты, содержащей значительное количество этилацетата и муравьиной кислоты, используется для производства этилацетата. Если эта кислота получается более слабой, то ее направляют на экстракцию вместе с кислой водой.

Из средней части исчерпывающей колонны пары крепкой кислоты отводят в нижнюю часть колонны ледяной кислоты. Со дна последней жидкость возвращается в исчерпывающую колонну слабой кислоты, а пары, поднимаясь вверх, переходят в холодильник. Часть полученного конденсата в виде флегмы возвращается в колонну, остальное количество его в качестве ледяной уксусной кислоты крепостью 99,7%, содержащей 0,8% муравьиной кислоты и 0,005% нелетучего остатка, отбирают в приемник.

Сырца ледяной уксусной кислоты и сырца пищевой для получения чистых сортов уксусной кислоты обычно очищают и укрепляют путем перегонки и химической обработки их в периодически действующих эссенционных аппаратах. Особенностью этих аппаратов является то, что холодильник и перекидная труба от дефлегматора к нему сделаны из серебра, потому что в пищевой кислоте недопустимы ничтожные следы медных солей.

Сырца ледяной уксусной кислоты или пищевой кислоты помещают в куб. Туда же для разрушения окисляемых примесей, содержащихся в этом сырце, небольшими порциями подают перманганат калия, предварительно растворенный в уксусной кислоте, в количестве 2—2,5% от веса загруженной кислоты. Содержимое куба нагревают глухим паром давлением 5 атм, а по мере отгонки кислоты давление пара поднимают до 8—10 атм. Пары из куба поступают в ректификационную колонну. Конденсат из паров этой колонны, отбираемый через холодильник, направляют в сборники. Загрузка куба, вмещающего 5 т сырца ледяной уксусной кислоты или сырца пищевой кислоты, занимает 1,5 часа, обработка перманганатом 1—1,5 часа, разогрев куба 1—1,5

часа, работа на колонну 1—1,5 часа. Отбор конденсата начинают с отгонки головной фракции при числе флегмы 4:1, ведут ее до температуры 116° в течение 8—12 часов. Общая кислотность этой фракции 40—75%, направляют ее в сборник технической кислоты. Пищевую кислоту отгоняют при температуре 116° в течение 18—20 часов, общая кислотность ее 93,5%. Отгонку ледяной уксусной кислоты ведут при температуре 116—118° в течение 12—18 часов, флегмовое число 0,5:1.

Под конец кислоту отгоняют, минуя колонну. Выгрузка остатка и промывка куба занимает до 2 часов. Общая продолжительность оборота перегонного куба 50—55 часов.

Примечание. Обрабатывать перманганатом калия сырца ледяной уксусной и пищевой кислоты можно в других аппаратах, а затем перелить его в куб и подвергать ректификации.

Уксусную кислоту можно очистить при малом расходе окислителя, если не разрушать муравьиную кислоту, а перевести ее в этилформинат.

Частично очистить уксусную кислоту, чтобы уменьшить содержание окисляемых примесей и уничтожить желтизну, можно путем добавления к сырцу ледяной уксусной кислоты 3%-ного раствора перекиси водорода в количестве до 0,3% от веса сырца.

Реактивную уксусную кислоту получают путем ректификации и химической очистки фракции сырца ледяной или пищевой уксусной кислоты, отобранной в более узких пределах температур. Обрабатывают эту фракцию увеличенным количеством перманганата калия (до 5%). В данном случае перманганат калия также предварительно растворяют в уксусной кислоте. Крепость реактивной кислоты 97—98%, муравьиной кислоты в ней содержится не более 0,05%.

Переработка смолистых остатков от чернокислотного и эссенционного аппаратов

Уксусную, пропионовую и масляную кислоты из смолистых остатков, получаемых при разгонке черной уксусной кислоты и сырца ледяной или пищевой уксусной кислоты, отгоняют в периодически действующих аппаратах для высших кислот. Последние могут работать под вакуумом и без вакуума. При работе под вакуумом высшеокислотные аппараты соединяют с эжектором. Обогревают глухим и острым паром. Загрузочная емкость куба 4,5—5 т кислой смолы.

Для перегонки смолистых остатков чернокислотного аппарата применяют высшеокислотный аппарат без ректификационной колонны. В этом случае загруженный в куб смолистый остаток нагревают глухим паром, а позднее для лучшей отгонки кислот подают и острый пар. Образовавшиеся при этом пары воды и кислоты поступают в холодильник, конденсат из которого

отбирают в сборники, а газы выбрасывают в атмосферу. После окончания перегонки смолистый остаток из куба откачивают паровым насосом в смолохранилище. В результате такой перегонки получают три фракции дистиллята: первую с концентрацией уксусной кислоты до 40% присоединяют к кислой воде, поступающей на экстракцию; вторую с концентрацией уксусной кислоты более 40% — к черной уксусной кислоте, подаваемой на переработку в чернокислотный аппарат; третью с концентрацией уксусной кислоты менее 40% — к кислой воде, поступающей на экстракцию. Во время отгонки третьей фракции в куб подают острый пар, отбор этой фракции ведут до тех пор, пока концентрация уксусной кислоты в дистилляте не снизится до 5—6%.

Для перегонки смолистых остатков эссенционного аппарата применяют вышекислотный аппарат с ректификационной колонной. В этом случае пары из куба проходят через колонну в конденсатор, отсюда конденсат отбирают в сборники, а газы удаляют в атмосферу. В результате перегонки получают слабую уксусную кислоту с концентрацией до 40% и техническую уксусную кислоту с концентрацией выше 40%. Общая продолжительность оборота аппарата 25 часов.

Азеотропный метод извлечения уксусной кислоты из жижки

Этот метод заключается в обезвоживании обесспиртованной и обессмоленной жижки путем прибавления к ней малорастворимого в воде вещества, образующего с водой постоянно кипящую смесь. Такая смесь паров водоотнимающего вещества и паров воды, имеющая неизменный состав и строго определенную температуру перегонки, называется азеотропной. Водоотнимающие вещества называют азеотропом, или антреном. При перегонке антреном отнимает от обесспиртованной и обессмоленной жижки воду, образуя азеотропную смесь паров, которая после конденсации расслаивается. Верхний слой представляет собой антреном, он возвращается в производство, нижний (водный) слой подвергается перегонке для регенерации растворенного в нем антрена, который также возвращается в производство, а остаток от перегонки отводится в канализацию. В результате такого обезвоживания из обесспиртованной и обессмоленной жижки получается укрепленная черная уксусная кислота.

Температура кипения азеотропной смеси и количество увлекаемой воды зависит от применяемого антрена. К последнему предъявляются следующие основные требования: минимальная растворимость в воде, химическая стойкость и инертность, малая теплоемкость, небольшая теплота испарения, оптимальная упругость пара и дешевизна. Из множества антренов для переработки жижки наиболее пригодными оказались древесноспиртовые масла и бутилацетат. Преимущественно пользуются древес-

носпиртовыми маслами, которые получают при переработке метанола-сырца, как фракция всплывных и аллиловых масел. Эта фракция кипит в смеси с водой при температуре 90—95°.

Переработку жижки азеотропным методом начинают с обесспиртовывания ее на непрерывнодействующем ректификационном аппарате, при этом получается метанол-сырец крепостью 55—70% (объемных) и обесспиртованная жижка. Путем перегонки в ректификационных аппаратах из метанола-сырца вырабатывают товарные сорта спиртовых продуктов, а также спиртовые масла, которые здесь же используются в качестве антрена. Из обесспиртованной жижки получают товарные сорта уксусной кислоты и смолу. Процесс выделения кислот протекает в такой последовательности: из обесспиртованной жижки выделяют черную уксусную кислоту, из нее получают техническую уксусную кислоту, которую перерабатывают в ледяную уксусную кислоту, пищевую и реактивную. Наиболее специфической является стадия выделения черной уксусной кислоты. Остальные стадии имеют много общего с обычной переработкой такой кислоты на товарные продукты, поэтому они не рассматриваются.

В азеотропной установке для получения черной кислоты (рис. 19) обесспиртованную жижку подают в два непрерывно действующих испарителя 4 и 5, соединенных последовательно. В первом обесспиртованная жижка нагревается до 110°, а во втором — до 160°. Выделяющиеся при этом пары жижки поступают через ловушку 6 в низ основной азеотропной колонны 7, а смола спускается в сборник 8, откуда подается на обезвоживание. Жидкость из основной азеотропной колонны стекает в исчерпывающую азеотропную колонну 9, где освобождается от остатков антрена, воды и других легколетучих примесей, которые в виде паров переходят в основную азеотропную колонну. Из нижней части исчерпывающей азеотропной колонны черную уксусную кислоту отводят через куб-испаритель 10 и подогреватель-испаритель 11, в сборники 13, а отсюда на дальнейшее укрепление и очистку. Кислотность черной уксусной кислоты 50—60%.

Пары, отогнанные в испарителях от черной уксусной кислоты, представляют собой ее наиболее легколетучую часть. Их возвращают в исчерпывающую азеотропную колонну, где используют и в качестве теплоносителя. Пары жижки, поднимающиеся по основной азеотропной колонне вверх, орошаются антреном, образуется смесь паров, содержащая 2 части антрена и 1 часть воды. Эту смесь, увлекающую с собой небольшое количество кислоты, отводят в дефлегматор 14 и дополнительный конденсатор 16. Из них конденсат стекает во флорентину 17 для отделения антрена от воды. Антреном всплывает наверх и в виде флегмы возвращается в основную азеотропную колонну. Нижний, водный, слой, содержащий не более 0,2—0,3% кислоты, спускают в верхнюю часть исчерпывающей регенера-

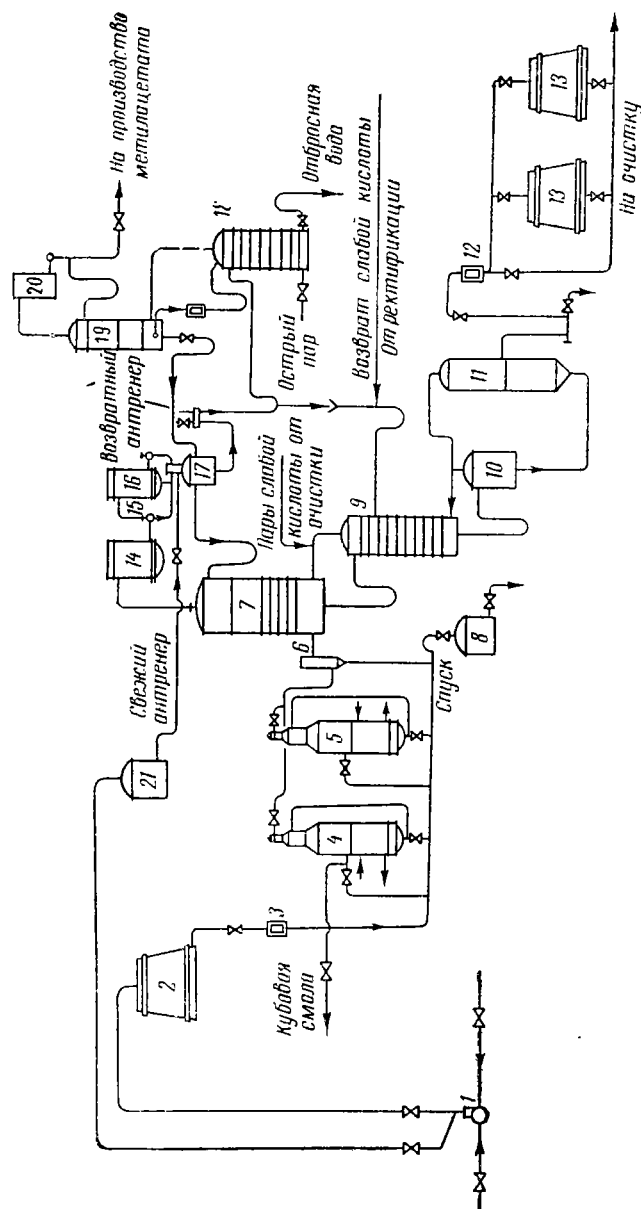


Рис. 19. Азеотропная установка:

1 — насос; 2 — напорный бак; 3 и 12 — измерители скорости; 4 и 5 — испаритель; 6 — лопушка; 7 — основная азеотропная колонна; 8 — сборник смолы; 9 — исчерпывающая азеотропная колонна; 10 — куб-испаритель; 11 — подогреватель-испаритель; 12 — бак для свежего антрена; 13 — исчерпывающая и укрепляющая регенерационные колонны; 14 — конденсатор; 15 — флорентина; 16 и 17 — бак для свежего антрена; 18 — основной антрена; 19 — укрепляющая регенерационная колонна; 20 — конденсатор; 21 — бак для свежего антрена.

ционной колонны 18 для отгонки растворенного в нем антрена и других легколетучих продуктов. В нижнюю часть этой колонны подают острый пар, а отбросную воду отводят в канализацию. Пары из исчерпывающей регенерационной колонны переходят в укрепляющую регенерационную колонну 19, а из нее в конденсатор 20. Часть полученного конденсата в виде флегмы возвращается в укрепляющую регенерационную колонну, а остальное количество его идет на производство метилацетата. Снизу укрепляющей регенерационной колонны жидкость направляется во флорентину для отделения антрена от воды, после чего возвратный антрена следует в основную азеотропную колонну. Для восполнения потерь антрена, составляющих до 35 кг на 1 т товарной уксусной кислоты, свежий антрена подают насосом через бак 21 во флорентину.

Основными преимуществами азеотропного метода переработки жижки являются высокий коэффициент извлечения кислот (70—72%), хорошее качество получаемой кислоты и сравнительно малый габарит аппаратуры.

По сравнению с экстракционным методом при азеотропном меньше расходуется воды, но несколько больше пара, особенно при переработке слабой жижки. Азеотропным методом выгодно пользоваться при кислотности жижки 12—14%, для более слабой жижки применять его неэкономично.

Бутилацетат образует с водой смесь, кипящую при постоянной температуре 90,2°. Он увлекает немного меньше воды, чем древесноспиртовые масла, и на орошение паров жижки его подают в соотношении 3:1 (по весу). Он обладает большим удельным весом и медленнее отстаивается во флорентине от воды. Водный слой из флорентины имеет несколько большую кислотность, достигающую 0,3—0,4%. Расход бутилацетата более высокий и составляет 45 кг на 1 т товарной уксусной кислоты. Черная уксусная кислота получается крепостью 60%. Коэффициент извлечения уксусной кислоты из жижки несколько ниже, чем при древесноспиртовых маслах. Расход пара примерно такой же, как и при переработке жижки методом экстракции этилацетатом.

Абсорбционный метод извлечения уксусной кислоты из жижки или парогазов

Для извлечения уксусной кислоты абсорбционным методом применяют фракцию смоляных масел, кипящую при атмосферном давлении в пределах 220—330°. Этот абсорбент получают при разгонке отстойной смолы под вакуумом 710 мм рт. ст. Абсорбционный метод позволяет извлекать уксусную кислоту из паров перегнанной жижки и непосредственно из парогазовой смеси термического разложения древесины. В промышленных условиях этим методом пользуются лишь для извлечения уксусной кислоты из паров обесспиртованной и обессмоленной жижки.

Основными этапами переработки жижки этим методом являются следующие: обессмоливание и обесспиртовывание жижки, испарение этой жижки и поглощение из ее паров уксусной кислоты смоляными маслами, обезвоживание образовавшейся смеси смоляных масел, кислоты и воды, регенерация масел и выделение кислоты. Обессмоленная и обесспиртованная горячая жижка подается в два испарителя 1 (рис. 20), отсюда растворимая смола стекает в небольшую колонну кислой смолы 2, из которой удаляется в виде кислого смолистого остатка. Пары из колонны и испарителей отводятся в трехтарельчатый сепаратор-ловушку 3 и далее в низ поглотительной колонны 4. Эта колонна орошается холодными поглотительными маслами; соотношение между ними и кислотой в парах жижки 19:1 (по объему). Пары жижки, освобожденные от кислоты, из поглотительной колонны уходят через теплообменник 7 в холодильники 8. Полученный конденсат в отстойнике 9 отделяется от увлеченных смоляных масел, которые возвращаются в производство. Отбросную воду, содержащую 1% растворенных масел и 0,3—0,4% кислот, спускают в канализацию. Предварительно отбросную воду необходимо обезвреживать.

На верхних тарелках поглотительной колонны расположены змеевики, охлаждаемые водой, которые выполняют роль дефлегматора. Снизу поглотительной колонны масла, насыщенные кислотой и частично водой, стекают в обезвоживающую колонну 12, обогреваемую глхим паром через змеевики, расположенные на нижних тарелках. Со дна обезвоживающей колонны масла, содержащей 5% кислоты, засасываются в верхнюю часть исчерпывающей вакуумной колонны 13, снизу которой при температуре 170° отбираются регенерированные масла, содержащие до 0,5% кислоты. Последние опять возвращаются в производство. Из верхней части исчерпывающей вакуумной колонны пары уксусной кислоты и увлекаемые ими смоляные масла переходят в укрепляющую вакуумную колонну 17, где кислота освобождается от смоляных масел. Конденсат, полученный из паров укрепляющей колонны, содержит 85% кислот и соответствует технической уксусной кислоте. Паровоздушная смесь, отбираемая из воздушника холодильника 19, промывается в трех последовательно соединенных скрубберах 21, причем каждая порция воды циркулирует в системе до тех пор, пока содержание кислоты в ней не достигнет 13—14%, и только тогда из промежуточного бака 23 ее отводят в сборник жижки. Воздух из третьего скруббера отсасывается вакуум-насосом, чем обеспечивается разрежение в регенерационной колонне. Потери абсорбента составляют до 100 кг на 1 т выработанной 100%-ной кислоты.

Абсорбционный метод переработки жижки имеет следующие преимущества перед другими: извлечение кислоты не менее 75%; черная кислота высоко концентрирована и представляет собой техническую кислоту; применяемая аппаратура компактна

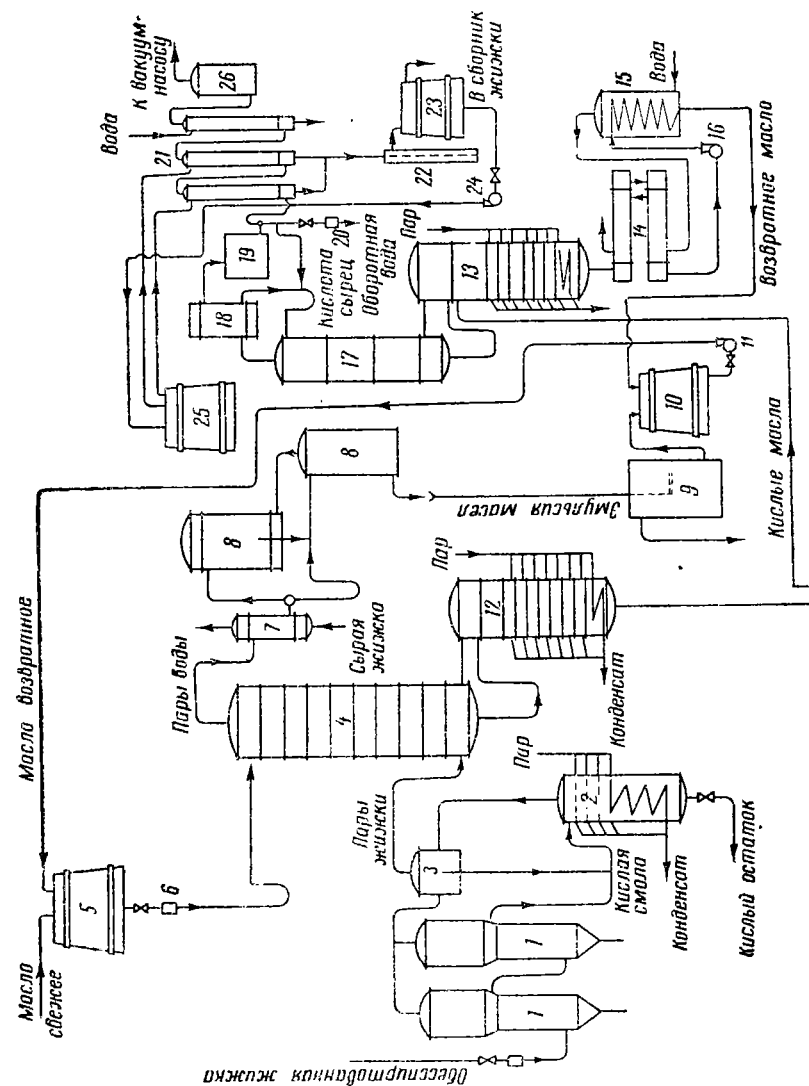


Рис. 20. Абсорбционная установка:

1 — испарители; 2 — колонна кислой смолы; 3 — сепаратор-ловушка; 4 — поглотительная колонна; 5 — напорный бак для масел; 6 и 20 — измерители скорости; 7 — теплообменник; 8, 14, 15 и 19 — холодильники; 9 — отстойник; 10 — бак возвратных масел; 11, 16 и 24 — насосы; 12 — обезвоживающая колонна; 13 — исчерпывающая вакуумная колонна; 17 — укрепляющая вакуумная колонна; 18 — дефлегматор; 21 — скрубберы; 22 — гидравлический затвор; 23 — промежуточный бак; 25 — бак для орошения; 26 — ресивер

и легкоуправляема, абсорбент (смоляные масла) получают на том же заводе, где перерабатывается жижка, он малолетуч и менее огнеопасен, чем растворители, используемые при экстракционном методе.

Недостатки абсорбционного метода: наиболее ценная, фенольная часть смолы расходуется на выработку абсорбента; получаемая кислота трудно очищается от загрязняющих ее масел; сложно регенерировать абсорбент и полностью отгонять от него уксусную кислоту, в результате чего приходится прибегать к вакууму; теряется значительное количество абсорбента при регенерации; при многократном применении абсорбент изменяется; сбросные воды сильно загрязнены, особенно маслами, в связи с чем требуется тщательная очистка их; много расходуется пара, до 37 т на 1 т товарной кислоты.

Для более полного представления о различных способах извлечения уксусной кислоты из жижки приводим некоторые сравнительные показатели по данным Гипролесхима (табл. 3).

Таблица 3

Данные различных методов извлечения уксусной кислоты из жижки

Методы переработки	Расход на 1 скл.м ³ древесины		
	пара, кг	воды, м ³	экстрагента, кг
Экстракция этилацетатом необессмоленной жижки	510	5,7	0,45
Азеотропный метод (антренер — спиртовые масла)	720	10,5	0,50
Экстракция серным эфиром перегнанной жижки	650	12,9	0,42

Переработка метанола-сырца

Метанол-сырец, полученный при обесспиртовывании жижки, содержит спирты, сложные эфиры, кетоны, альдегиды и ряд других продуктов пиролиза древесины. Переработка его сводится к следующим операциям: отделение всплывных масел; ректификация метанола-сырца, всплывных масел и промывных вод; ректификация и химическая обработка полуфабрикатов с получением товарных продуктов.

Всплывные масла отделяют от метанола-сырца разбавлением его водой до крепости 20—30% (объемных) и отстаиванием. После отстаивания нижний слой — разбавленный метанол-сырец подвергают ректификации, а верхний — всплывные масла в количестве 15—20% от объема метанола-сырца промывают водой

и отстаивают. Получается два слоя: верхний — промытые всплывные масла и нижний — промывные воды, содержащие ацетон, метанол и др.

Промытые всплывные масла перегоняют в периодически действующем ректификационном аппарате и получают головную фракцию, сиван-сырец и кубовый остаток. После отгонки сивана-сырца еще можно отогнать хвостовую фракцию, содержащую высшие альдегиды и кетоны, и переработать ее на искусственные смолы для приготовления лаков. Головную фракцию спускают в канализацию или добавляют к метанолу-сырцу. Сиван-сырец 3—4 раза промывают водой, затем обрабатывают 20%-ным раствором каустика для омыления содержащихся в нем эфиров.

После этого к сивану-сырцу добавляют некоторое количество воды и перегоняют в периодически действующем ректификационном аппарате с отбором трех фракций: первую спускают в канализацию; вторую (сиван-сырец) перерабатывают так же, как сиван-сырец, полученный из всплывных масел; третью (технический сиван, товарный продукт) используют для выработки акрихина и некоторых производных.

Кубовые остатки от разгонки всплывных масел и сивана-сырца отстаивают, всплывные масла сжигают в котельной, а отстаившуюся воду спускают в канализацию.

Если воды от промывки всплывных масел и сивана-сырца содержат сравнительно большое количество спиртовых продуктов, то их перерабатывают на периодически действующем ректификационном аппарате, в противном случае используют для рассиропки метанола-сырца и аллиловых фракций, получаемых при переработке метанола-сырца.

При азеотропном методе извлечения уксусной кислоты из жижки масла, выделяемые из аллиловых фракций, и всплывные масла от рассиропки метанола-сырца перерабатывают на антренер, выход его около 10% от масел, или 0,4—0,5 кг из 1 скл. м³ переугленных дров. Почти 80% этого количества антренера вырабатывается из масел, выделяемых из аллиловой фракции.

Ректификация метанола-сырца может быть периодической и непрерывной.

При периодической ректификации полученный на обесспиртовывающем аппарате метанол-сырец направляют в сиропники для нейтрализации кислот, разбавления водой, перемешивания и отстаивания. Нейтрализуют тройным, против теоретически необходимого, количеством 10%-ного раствора едкого натра. Воду добавляют с таким расчетом, чтобы получить 20—30%-ный (по объему) метанол-сырец. Перемешивание занимает час, а отстаивание — не менее 10 часов. Нейтрализованный рассироженный метанол-сырец отделяют от всплывных масел и загружают на ректификацию в куб периодически действующего аппарата. Получают следующие фракции (табл. 4).

Таблица 4
Характеристика фракций, полученных при ректификации метанола-сырца

Фракция	Температура отгона в °С	Флегмовое число	Содержание в вес. %		Выход в % от 100%-ного сырья
			кетонoi	эфиров	
Альдегидная	До 45	До 4	35—45	Более 25	1,5—3,0
Растворитель АЭ (ацетоноэфирный)	45—54	2,5—3	40—45	До 30	20—23
Неговарный растворитель (ацетонистый спирт)	54—63	6—8	50	5—10	2—3
Укрепленный метанол	63—69	3	3—8	До 2	40—45
Аллиловая	69—90	4—0	—	—	Не учитывается
Аллиловые масла	90—97	—	—	—	То же
Фурфурольные масла	97—100	—	—	—	—

На 1 скл. м³ дров лиственной породы получается укрепленно-го метанола 3,8—4,2 кг, растворителей 2,6—3,2 кг, сивана до 0,15—0,18 кг, фурфурольных масел 0,15—0,20 кг и аллиловых масел до 0,5 кг.

После отгонки всех фракций кубовый остаток выгружают, обрабатывают известковой водой или другими коагулянтами, отстаивают и отделяют от всплывших масел и осаждающейся смолы, после чего спускают в канализацию. Общая продолжительность оборота аппарата средней производительности 36 часов, потери спиртов достигают 10—12%. Полученные фракции представляют собой полуфабрикат; чтобы получить из них товарные продукты, необходимо подвергнуть их повторной ректификации.

Ректификация метанола-сырца и его полуфабрикатов в периодически действующих аппаратах приводит к повышенным потерям спиртов, большому расходу пара, воды и химикатов, а также значительным капиталовложениям и затратам рабочей силы. Чтобы уменьшить их, на крупных предприятиях применяют аппараты непрерывного действия.

Непрерывную ректификацию метанола-сырца осуществляют в многоколонных аппаратах. Предшествующая операция разбавления и отстаивания метанола-сырца также проводится непрерывно. В качестве смесителя используется труба с переменным живым сечением, что обеспечивает тщательное перемешивание раствора благодаря его турбулентному движению.

Для непрерывной ректификации разбавленного метанола-сырца имеется несколько схем многоколонных аппаратов, но не все они обеспечивают хорошие результаты. Чтобы правильно выбрать схему аппарата, необходимо учесть специфику процесса

очистки и ректификации метанола-сырца и его раствора. Укажем лишь на основные моменты. При простой ректификации от метанола-сырца можно отделить только наиболее легколетучие примеси (ацетальдегид, метилформиат и некоторые другие продукты пиролиза древесины), находящиеся в метаноле-сырце. Таким путем все вещества, содержащиеся в метаноле-сырце, полностью отделить друг от друга и от метанола невозможно, так как они образуют между собой азеотропные смеси с весьма низкой температурой кипения. Однако некоторые примеси (альдегиды, эфиры и кетоны) лучше, чем метанол, отгоняются из более разбавленного раствора. Если использовать эту особенность и на верхних тарелках ацетонистой колонны разбавить раствор водой, то содержание метанола в головной фракции уменьшится. Частично это происходит и потому, что при подаче воды температура отгона головной фракции повышается, азеотропные смеси метанола с его примесями разрушаются, образуются азеотропные смеси примесей с водой, которые и отгоняются.

Важным обстоятельством является то, что азеотропные смеси и вещества, имеющие температуру кипения около 75—85°, не отгоняются с головной фракцией и не уходят снизу ацетонистой колонны с раствором метанола, в результате они накапливаются в середине колонны. Отсюда их нужно вывести в парообразном состоянии.

Примеси (аллиловый спирт, изометилпропилкетон, изовалериановый альдегид и др.) отделяются от метанола и накапливаются в верхней исчерпывающей или нижней части укрепляющей метанольной колонны. Отсюда пары примесей надо отвести в виде фракции высших спиртов.

Наиболее высококипящие компоненты метанола-сырца (фурфурольные масла) следует отгонять из отбросной воды при температуре 98—99°.

Перечисленные обстоятельства учтены ЦНИЛХИ в предложенном двух- или трехколонном непрерывнодействующем аппарате (НДА-1). Преимуществом этого аппарата является орошение ацетонистой колонны горячей водой, применение небольшой флегмы, соблюдение оптимальной температуры на верху колонны и отбор примесей в местах наибольшего их скопления. Данный аппарат наиболее полно выделяет и концентрирует головные погонны с небольшим содержанием метанола, дает большой выход метанола хорошего качества.

В НДА-1 типа ЦНИЛХИ (рис. 21,а) рассироженный и отстоявшийся метанол-сырец поступает через подогреватель 1 на верх исчерпывающей части ацетонистой колонны 3. Отсюда пары переходят в укрепляющую часть ацетонистой колонны, орошаемой сверху горячей водой в количестве, не превышающем отбора дистиллята. Далее пары поступают в дефлегматор 4 и конденсатор 5.

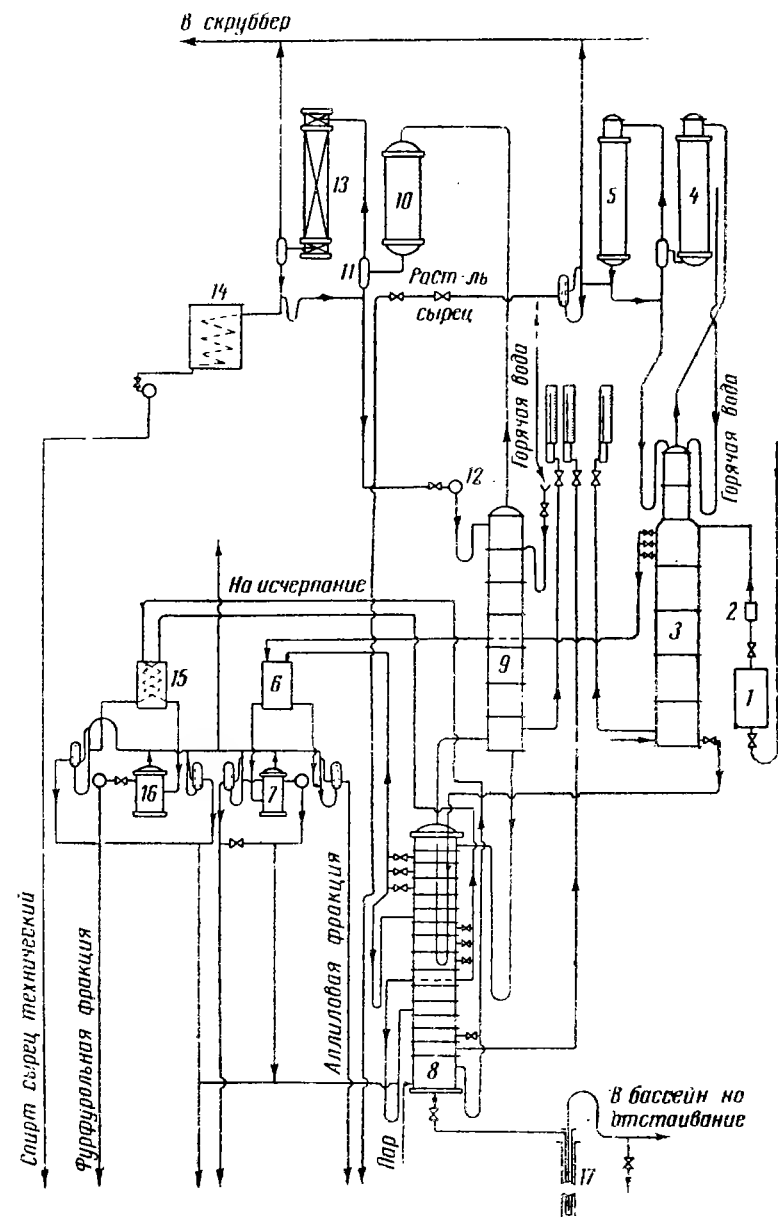


Рис. 21А. Непрерывнодействующий аппарат для ректификации метанола-сырца (НДА-I):

1 — подогреватель; 2 и 12 — измерители скорости; 3 — ацетонистая колонна; 4 и 10 — дефлегматоры; 5 и 13 — конденсаторы; 6, 7, 9 и 14 — змеевиковые холодильники; 8 и 9 — флорентини; 8 и 9 — исчерпывающая и укрепляющая метанольные колонны; 11 — разделитель; 17 — гидравлический затвор

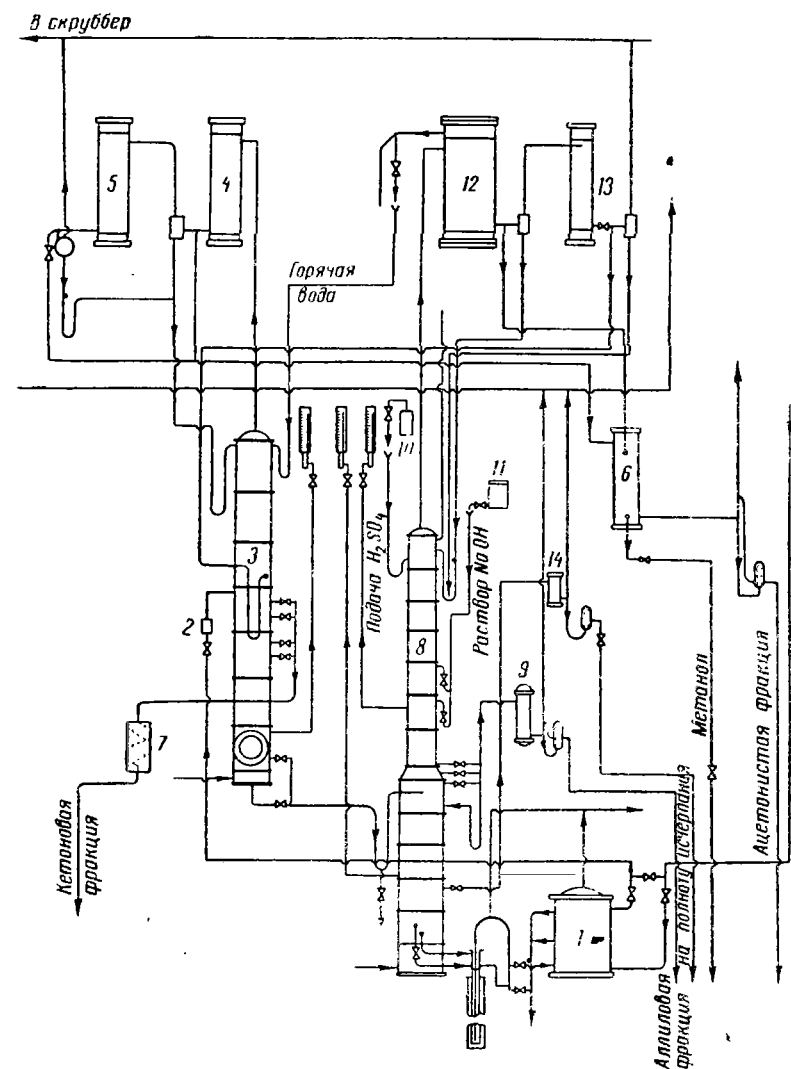


Рис. 21Б. Непрерывнодействующий аппарат для переработки технического метанола (НДА-II):

1 — теплообменник; 2 — измеритель скорости; 3 — ацетонистая колонна; 4 и 12 — дефлегматоры; 5 и 13 — конденсаторы; 6, 7, 9 и 14 — холодильники; 8 — метанольная колонна; 10 и 11 — баки для серной кислоты и раствора щелочи

Отбираемый конденсат представляет собой растворитель-сырец, крепостью, 70—75% (объемных), содержание метанола в нем не выше 15%. Из исчерпывающей части ацетонистой колонны отводят также пары высококипящих эфиров и кетонов, которые отгоняются в смеси с водой при температуре от 75° до 85°. Конденсат этих паров, представляющий собой кетоновую фракцию, пропускают через флорентину 7. Для обогрева колонны и отгонки из раствора метанола примесей, кипящих в смеси с водой до 85°, в нижнюю часть исчерпывающей части ацетонистой колонны подают острый водяной пар. Со дна этой колонны раствор метанола отводится на верх исчерпывающей метанольной колонны.

Пары этого раствора переходят в укрепляющую метанольную колонну 9. Получаемый из паров этой колонны технический метанол крепостью 99% (объемных) отгоняется при флегме 2—3. В нем содержится не более 0,6—0,8% кетонов и 0,2% эфиров. Из верхней части исчерпывающей метанольной колонны при температуре 88—90° уходят пары аллиловой фракции. Конденсат из них направляется в сборник. Из середины этой колонны при температуре 98—99° отводятся пары фурфурольной фракции. Конденсат из них стекает во флорентину 16 для отделения фурфурольных масел от водноспиртового слоя. Из нижней части колонны отбирают пробу паров для проверки на полноту исчерпывания метанола. В самый низ исчерпывающей метанольной колонны подают острый водяной пар для обогрева колонны и отдувки спиртовых продуктов. Из нижней части этой колонны отводится отбросная вода с содержанием не более 0,05% метанола. После отстаивания от смолы и масел воду спускают в канализацию. В целях экономии пара можно отбросную воду до подачи ее в бассейн использовать в качестве теплоносителя в теплообменнике рассироленного метанола-сырца.

Спиртовые продукты, содержащиеся в рассироленном метаноле-сырце, при переработке его в НДА-I распределяются по фракциям следующим образом: в технический метанол переходит 60%, в растворитель-сырец 25%, в аллиловую фракцию 8%, в кетоновую 3% и в фурфурольную 4%. Эти полуфабрикаты перерабатывают на соответствующих ректификационных аппаратах.

Для уменьшения потерь все воздушные линии от спиртовых аппаратов и емкостей к ним должны быть присоединены к холодильнику-абсорберу. Улавливаемые здесь вещества возвращаются в производство и перерабатываются вместе с другими спиртовыми полуфабрикатами.

Переработка технического метанола

Технический метанол, полученный в НДА-I, подвергают рассиропке водой до 20% (объемных), после чего путем повторной ректификации и одновременного воздействия химикатов перера-

батывают на товарный метанол. В используемом для этой цели непрерывнодействующем аппарате НДА-II типа ЦНИЛХИ (рис. 21,Б) рассироженный технический метанол поступает через теплообменник 1, где нагревается до 60°, в исчерпывающую часть ацетонистой колонны 3. Отсюда пары переходят в укрепляющую часть ацетонистой колонны, орошаемой сверху горячей водой, и следуют в конденсационную систему. Часть полученного конденсата возвращается в ацетонистую колонну (флегмовое число 0,2—0,3), остальное количество его отбирают в виде ацетонистой фракции, которую, разбавив водой до 30% (объемных), перерабатывают на НДА-I или спиртовом ПДА. Из исчерпывающей части ацетонистой колонны, как и в НДА-I, отбирают кетоновую фракцию. В низ этой части колонны для обогрева и отгонки ацетонистой и кетоновой фракции подают острый водяной пар. Со дна ацетонистой колонны отводят раствор метанола на верх исчерпывающей части метанольной колонны 8.

С нижних тарелок укрепляющей части метанольной колонны при температуре 76—78° отбирают пары аллиловой фракции. конденсат из них направляют в сборник. Остальные пары при подъеме по колонне вверх обрабатываются 30—35%-ной серной кислотой из расчета 1,5 кг на 1 т товарного метанола и 8—10%-ным раствором щелочи из расчета 2,0—2,5 кг 100%-ного едкого натра на 1 т метанола. Серную кислоту применяют для связывания аминов и аммиака и разрушения непредельных соединений, а раствор щелочи — для омыления следов эфиров и конденсации остатка альдегидов и кетонов.

Из паров укрепляющей части метанольной колонны в дефлегматоре 12 конденсируется относительно больше тяжелокипящего компонента. Отбираемый отсюда конденсат представляет собой товарный метанол I сорта. Крепость его достигает 99,9% (объемн.), в нем содержится не более 0,1% кетонов и 0,15% эфиров. Выход метанола составляет 90—92% от переработанного технического метанола. Пары, не сконденсировавшиеся в дефлегматоре 12, поступают в конденсатор 13, из которого конденсат возвращается в виде флегмы в укрепляющую часть метанольной колонны и в исчерпывающую часть ацетонистой колонны. Снизу исчерпывающей части метанольной колонны отбирают пробу паров для проверки на полноту исчерпывания метанола. В нижнюю часть колонны вводят водяной пар для обогрева колонны и отдувки спиртовых продуктов. С самого низа исчерпывающей части метанольной колонны отводят отбросную воду с содержанием не более 0,05% метанола. Ее пропускают через теплообменник для подогрева рассироленного метанола-сырца и отстаивают, после чего она может быть использована для рассиропки метанола-сырца и аллиловых фракций и для промывки спиртовых масел.

В НДА-II можно перерабатывать не только технический, но и укрепленный метанол с содержанием до 8% кетонов. Кроме того, оба вида метанола могут быть переработаны на непрерывнодействующих ректификационных аппаратах других многоколонных систем, а также на ректификационных аппаратах периодического действия.

Однако лучшие результаты по многим показателям достигнуты при работе на двухколонном НДА-II типа ЦНИЛХИ. Основными преимуществами этого аппарата являются: 1) подача горячей воды на верх укрепляющей части ацетонистой колонны, что позволяет лучше отделять метанол от головных фракций и полнее отгонять последние от водного раствора метанола; это позволяет также резко снизить флегмовое число и, следовательно, значительно уменьшить расход греющего пара; 2) правильный выбор места отбора примесей, в частности вывод высших кетонов из исчерпывающей части ацетонистой колонны; это обеспечивает перевод в исчерпывающую часть метанольной колонны более чистого раствора технического метанола, что позволяет уменьшить расход едкого натра с 15 до 2,5 кг, серной кислоты с 36 до 15 кг на 1 т метанола; 3) отбор товарного метанола из дефлегматора и возврат головной фракции, отбираемой из конденсатора, в верхнюю часть исчерпывающей ацетонистой колонны, что способствует получению товарного метанола высокого качества, не содержащего легкокипящих примесей.

При ректификации в аппарате периодического действия укрепленный или технический метанол разбавляют водой до 20—30% (объемн.), обрабатывают раствором едкого натра или извести для нейтрализации кислот и омыления нестойких эфиров и в течение 8—12 часов отстаивают для отделения всплывших масел, а иногда и осадка. Осветленный раствор разгоняют на фракции: ацетонистый спирт, промежуточная фракция, товарный метанол, подтоварник, аллиловая фракция, хвостовые масла. Чтобы облегчить отделение эфиров и кетонов и увеличить выход товарного метанола во время отгонки ацетонистой фракции и в начале отбора промежуточной фракции, на верх колонны подают струю горячей воды в количестве, равном отбираемому дистилляту. Для повышения качества и выхода метанола в конце отбора промежуточной фракции и при отгонке товарного метанола в куб, а еще лучше в колонну вводят едкий натр. После окончания разгонки кубовый остаток выгружают и используют его так же, как кубовый остаток от переработки метанола-сырца. Общая продолжительность одной операции 24—48 часов. Выход метанола составляет 40—45% от содержащегося в переработанном сырье; если догружать аппарат после отбора товарного метанола, то выход его повысится до 55%. Все недостатки, свойственные периодической ректификации метанола-сырца, имеют место и в данном случае.

Переработка растворителя-сырца

Растворитель-сырец, полученный в НДА-I, рассиропливают водой и отстаивают. Всплывшие наверх масла присоединяют к ацетонистой фракции НДА-II или ПДА и вместе с ней перерабатывают на НДА-I или ПДА.

Освобожденный от всплывших масел рассиропленный растворитель-сырец подвергают ректификации и обработке слабым раствором щелочи, в результате чего получают товарный растворитель. Ректификацию проводят в аппаратах периодического или непрерывного действия. В непрерывнодействующем аппарате НДА-III типа ЦНИЛХИ (рис. 22) рассиропленный до 25% (объемных) растворитель-сырец поступает через подогреватель 3 на верх исчерпывающей части ацетальдегидной колонны 4, откуда пары переходят в укрепляющую часть ацетальдегидной колонны. Конденсат, полученный из этих паров, представляет собой ацетальдегидную фракцию, содержащую фуран и метилформиат.

Освобожденный от ацетальдегидной фракции растворитель-сырец стекает снизу исчерпывающей части ацетальдегидной колонны на верх исчерпывающей части колонны растворителя 6. Отсюда пары следуют в укрепляющую часть колонны растворителя навстречу 8—10%-ному раствору щелочи, который омыляет остатки метилформиата и связывает окрашенные примеси. В эту же часть колонны подают горячую воду для лучшего освобождения растворителя от метанола. Конденсат, полученный из паров укрепляющей части колонны растворителя, представляет собой товарный растворитель марки АЭ или МАЦ. Снизу исчерпывающей части этой колонны отводится метанольный остаток (хвостовая фракция).

Полученная в НДА-III ацетальдегидная фракция возвращается в цикл переработки спиртовых продуктов. Раньше из нее вырабатывали ацетальдегидную смолку, но последняя оказалась неполноценным заменителем шеллака в производстве лаков.

Товарный растворитель согласно ГОСТ 2280—43 характеризуется показателями, приведенными в табл. 5.

Таблица 5

Характеристика товарного растворителя

Показатели	АЭ (ацетоно-эфирный)	МАЦ (метил-ацетоновый)
Удельный вес при 20°C	0,850—0,880	0,800—0,850
Сумма эфиров и кетонов, в % не менее	70	60
Кетоны в пересчете на ацетон, в % не менее	40	50
Кислотное число, не более	0,25	0,25
Бромное число, не более	6,0	4,0
Пределы кипения: 95% по объему отгоняется при температуре в °C	45—65	55—70
Всплываемость с раствором едкого натра или поваренной соли (1:2), в % не менее	70	50

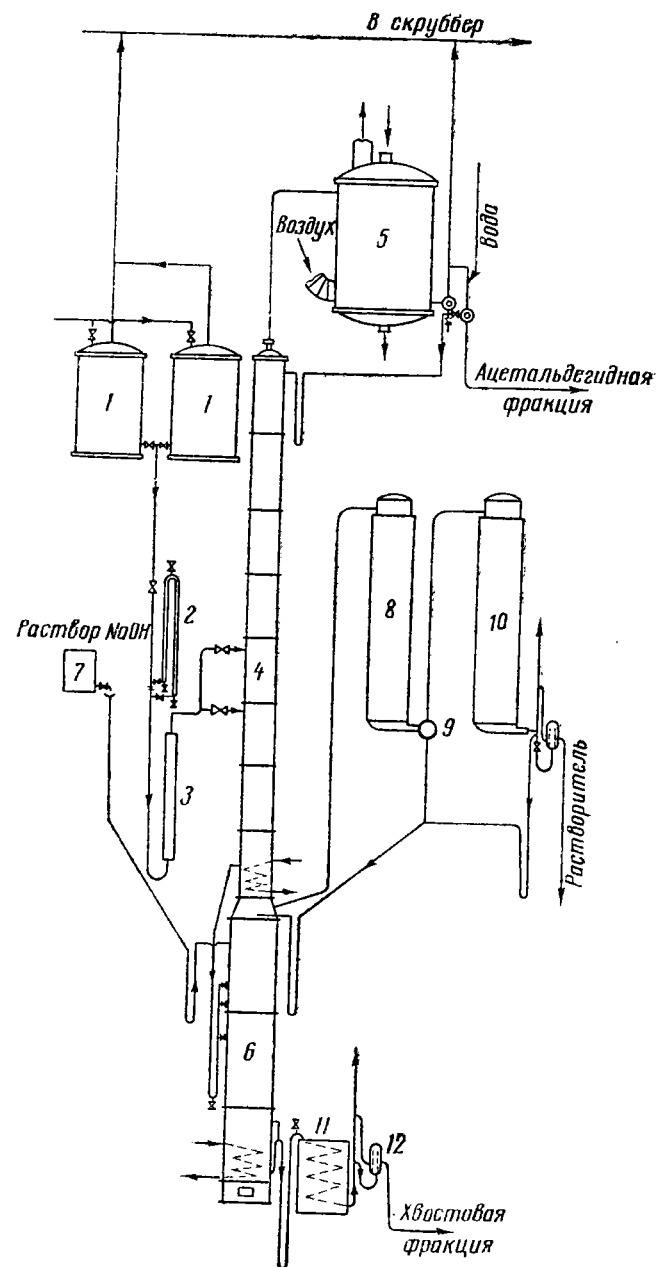


Рис. 22. Непрерывнодействующий аппарат для переработки растворителя-сырца (НДА-III):

1 — напорные баки; 2 — измеритель скорости; 3 — подогреватель; 4 — ацетальдегидная колонна; 5, 10 и 11 — холодильники; 6 — колонна растворителя; 7 — бак для раствора щелочи; 8 — конденсатор; 9 — разделитель; 12 — смотровое стекло

За годы действия ГОСТ 2280 — 43 произошли значительные изменения в условиях производства древесноспиртовых растворителей и в требованиях, предъявляемых к ним потребителями; усовершенствовалась методика определения кетонов. Все это привело к необходимости пересмотра данного ГОСТ.

Хвостовая фракция возвращается в цикл переработки спирговых продуктов.

При ректификации и очистке растворителя-сырца на непрерывнодействующих аппаратах получается больший выход товарного растворителя и лучшего качества, чем на аппаратах периодического действия.

Глава 5.

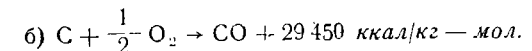
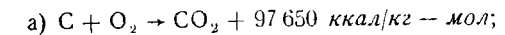
ГАЗИФИКАЦИЯ ДРЕВЕСИНЫ

При газификации органическая часть древесины превращается в горючий газ и жидкие продукты. Газификацию осуществляют в вертикальных шахтах аппаратов, называемых газогенераторами. В шахте газогенератора протекают три основных процесса, которые условно можно распределить по зонам, указанным на схеме (рис. 23).

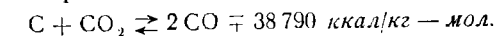
В верхней части газогенератора происходит сушка древесины (зона I), затем сухое топливо подвергается швелеванию — термическому разложению в токе нагретого газа, движущегося от колосниковой решетки и дутьевых фурм вверх к горловине газогенератора (зона II).

В третьей, последней зоне осуществляется процесс собственно газификации, которой подвергается уже не древесина, а уголь — продукт швелевания древесины. Здесь окисляется углерод кокса (древесный уголь) в атмосфере кислорода воздуха, подаваемого в шахту через колосниковую решетку и через дутьевые фурмы. При газификации других видов твердого топлива (ископаемый уголь, сланцы, кокс и торф) иногда используется вместо воздушного дутья — парокислородное.

При взаимодействии кислорода воздуха и кокса может происходить окисление углерода по следующим реакциям:



Часть двуокиси углерода CO_2 , взаимодействуя с нагретым до высокой температуры углеродом кокса, превращается в окись углерода CO по реакции



Наблюдения показали, что при газификации древесного топлива в толстом слое в итоге упомянутых реакций образуется главным образом окись углерода.

Куски угля покрыты газовой пленкой, через которую газовые молекулы диффундируют к поверхности угля, а продукты реакции удаляются с поверхности, поступая в газовое пространство между отдельными кусками твердого тела. Интенсивность диффузионного потока зависит от ряда факторов.

Когда скорость химического взаимодействия между твердым телом и газовыми молекулами очень высока, общий результат

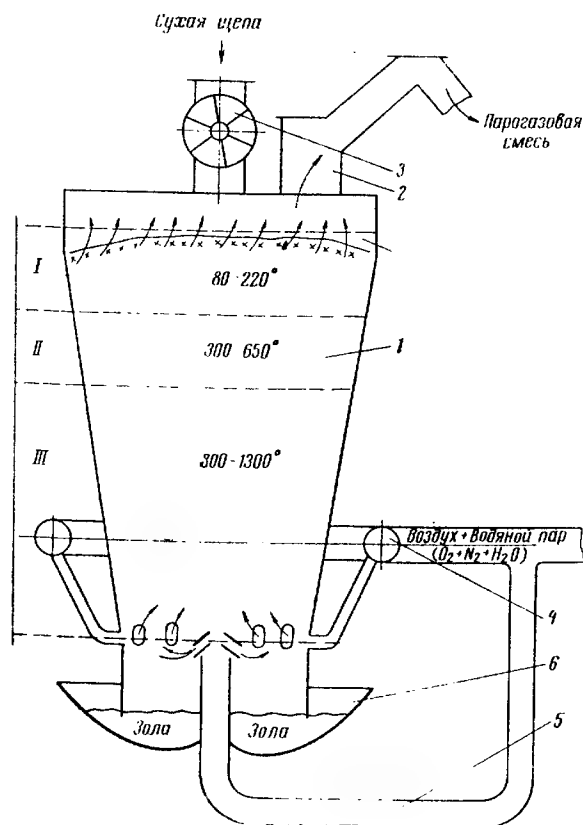


Рис. 23. Схема газогенераторного процесса:

I — зона сушки щепок; II — зона сухой перегонки; III — зона газификации древесного кокса; 1 — шахта газогенератора; 2 — горловина для отвода парогазовой смеси из газогенератора; 3 — затвор для непрерывной загрузки щепок; 4 — кольцо для подвода дутья к фурмам; 5 — воздухопровод для подвода дутья под колосниковую решетку; 6 — золная чаша для удаления золы из газогенератора

взаимодействия между реагирующими веществами в гетерогенных реакциях будет зависеть от интенсивности диффузионных процессов. В этом случае процесс газификации угля протекает в так называемой диффузионной области.

Когда скорость химической реакции между твердым телом и газовыми молекулами является решающим фактором, взаимодействие между реагирующими веществами переходит в кинетическую область процесса.

С увеличением скорости газа и уменьшением размера кусков угля толщина газовой пленки уменьшается.

Скорость процесса газификации в диффузионной его области будет увеличиваться с повышением температуры и скорости газовых потоков. Скорость химического взаимодействия между углеродом кокса и газовыми молекулами, т. е. процесса собственно газификации, в кинетической его области будет всегда увеличиваться с повышением температуры.

Реакционная способность кокса из различных углей неодинакова, и она характеризуется скоростью химического взаимодействия углерода с CO_2 и водяным паром.

Древесный уголь обладает более высокой реакционной способностью по сравнению, например, с ископаемыми углями.

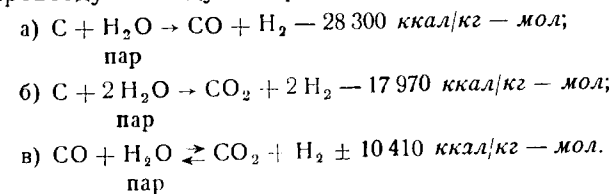
Поэтому для случая газификации древесины окисление углерода древесного кокса будет протекать в диффузионной области процесса.

В зоне III (собственно газификации) развивается высокая температура. Теоретически она может быть около 1600° . В результате сплавляется зола топлива, зашлаковываются и часто разрушаются дутьевые устройства. Эти явления приводят к преждевременной остановке газогенератора из-за расстройств воздухоподачи. Для борьбы с ними к воздуху, подаваемому в газогенератор, достаточно добавить $90-120 \text{ г/н. м}^3$ водяного насыщенного пара.

Подача пара в дутье обеспечивает некоторое повышение calorийности газа.

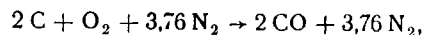
В отличие от воздушного дутья, искусственно увлажненное паром, называется паровоздушным. Степень увлажнения дутья регулируется по его температуре, поддерживаемой обычно в пределах $45-55^\circ$, а иногда и выше. Прибавкой пара к дутью снижают температуру зоны собственно газификации до $1100-1200^\circ$, что уже безопасно для дутьевых устройств.

При паровоздушном дутье протекают следующие реакции:



Водяной пар дутья обычно расходуется по этим реакциям не полностью, а на $70-75\%$. При значительном увлажнении дутья паром и понижении температуры реакций «а» и «б» могут перейти в кинетическую область процесса.

Вследствие неизбежного присутствия азота в воздухе теоретически можно представить образование СО в газе, получаемом в зоне собственно газификации, при воздушном дутье по следующему уравнению:



что соответствует составу газа в объемных долях: СО — 34,7%; N₂ — 65,3%.

Опытным путем установлено, что состав газа в зоне собственно газификации древесного кокса при воздушном дутье мало отличается от теоретического. Из 1 кг углерода выход газа равен 5,37 н. м³ с теплотворной способностью 1060 $\frac{\text{ккал}}{\text{н. м}^3}$. Из приведенных данных видно, что при идеальном воздушном процессе термический к. п. д. газификации, считая по холодному газу, равен $\frac{5,37 \cdot 1060}{8100} = 0,7$.

Термическое разложение древесины в зоне швелевания

Термическое разложение древесины в шахте газогенератора происходит в отличных условиях по сравнению, например, с процессом, протекающим в реторте с внешним обогревом. При газификации сухая перегонка древесины протекает в токе горячих парогазов, непрерывно пронизывающих слой щепы. Наличие относительно большого количества неконденсируемого газа способствует испарению образующихся из древесины жидких продуктов. По этой причине процесс пиролиза в шахте газогенератора можно отождествить с разложением древесины под вакуумом. Известно, что при пиролизе древесины под вакуумом увеличивается удельный выход жидких продуктов, характерных для обычного ретортного процесса, и, кроме того, из древесины получается ряд таких продуктов, например углеводов, наличие которых в конденсатах, образующихся при обычной сухой перегонке при атмосферном давлении в ретортах с внешним обогревом, не наблюдается. При разложении древесины в шахте газогенератора непрерывно и постепенно охлаждаются газ и находящиеся в нем жидкие и парообразные продукты. Поэтому вторичных процессов, т. е. термического разложения уже образовавшихся продуктов, почти не происходит. В газе остаются почти без разложения относительно термически неустойчивые продукты.

Кроме жидких продуктов, образуется швель-газ, состав которого примерно следующий (в %): СО₂—18; СО—30; СН₄—10; С_nН_m—2; Н₂—40. Швель-газ смешивается с газом зоны собственно газификации. Выход жидких продуктов, образующихся при газификации, зависит от полноты завершения процесса термического разложения отдельных кусков древесины до того, как они достигнут высокотемпературных слоев топлива в шахте

газогенератора, что зависит от размеров и влажности кусков, от породы газифицируемой древесины и др.

Размер газифицируемой древесины. Древесина как сырье для газификации в виде метровых дров или швырка раньше применялась в промышленности для производства газа, используемого для мартеновских, стекольных, нагревательных и других печей.

Для современных газогенераторных станций используется древесина в виде щепы. Это по сравнению с дровами повышает теплотворную способность газа, увеличивает удельную производительность газогенераторов, делает удобным обслуживание газогенератора и создает возможность полной механизации топливоприготовления и топливоподачи, возможность применения для газификации древесины высокой влажности (более 50% относит.). В табл. 6 приведены опытные данные, характеризующие работу газогенераторов, в которых перерабатывается крупная еловая древесина в виде поленьев и щепы с относительной влажностью 38%.

Существенной особенностью газификации щепы является низкая температура газа на выходе из газогенератора, повышенная скорость процесса сушки и разложения древесины и быстрота вывода парообразных и жидких продуктов из сферы реакции, что в конечном итоге приводит к повышенным выходам жидких продуктов пиролиза древесины.

При газификации щепы смола и часть воды выносятся газом из газогенератора в виде мелкодисперсных частиц. Это создает условия для получения из древесины продуктов ее термического распада, которые не могут находиться в данных температурных пределах в парообразном состоянии.

В газе, выходящем из газогенератора, суммарное содержание жидкой и паровой смеси, получающейся при газификации щепы в промышленных газогенераторах, характеризуется следующими данными (в г/н. м³):

Воды	500—550
Суммарной смолы	60—100
Летучих кислот	10—25
Древесного спирта	3—8

Мельчайшие частицы смолы, находящиеся в газе, при некоторых условиях могут быть центрами конденсации влаги. Поэтому в парогазовой смеси, выходящей из газогенератора при переработке щепы, до 200 г воды (в пересчете на 1 м³ неконденсируемого газа) находится в капельножидком состоянии.

Исходя из сказанного, можно считать, что при газогенераторном процессе на основе щепы имеются предпосылки к частичному удалению влаги из газифицируемой древесины без затрат тепла на ее испарение.

Характеристика работы газогенераторов

Таблица 6

Показатели	Газификация еловой древесины в виде	
	поленьев	щепы
Размер древесины, мм	1000	80
Температура газа на выходе из газогенератора, °С	180	78
Теплотворная способность газа, $\frac{\text{ккал}}{\text{н.м}^3}$	1350	1680
Выход сухого газа от веса абс. сухой древесины, $\frac{\text{н.м}^3}{\text{кг}}$	1,94	1,6
Выход жидких продуктов от веса абс. сухой древесины, %:		
суммарной смолы	8,4	16
летучих кислот в пересчете на уксусную	2,1	3,5
метилового спирта	0,9	0,7
Удельная интенсивность газификации на единицу сечения шахты газогенератора в пересчете на абс. сухую древесину, $\frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{час}}$	85	190
Время пребывания древесины в шахте газогенератора, часы	28	3

При газификации щепы различной степени измельчения также изменяются выходы жидких продуктов. Так, при применении сухой еловой щепы размером 60—70 мм выход суммарных смол составлял 24%, летучих кислот 3,5% и древесного спирта 3% (от веса абс. сух. древесины). При газификации этой же древесины в виде щепы размером 20—25 мм выход жидких продуктов увеличился и соответственно составил 31, 4,2 и 3,3%.

Данные о среднем составе лесохимикатов, полученных при этих опытах газификации щепы, приведены ниже.

Состав лесохимикатов в %

Смола		Летучие кислоты			Древесный спирт				
растворимая в воде	нерастворимая в воде	уксусная	муравьиная	пропионовая	метиловый спирт	альдегиды (формальдегид)	кетоны (ацетон)	эфир (метилцетат)	аллиловый спирт
53	47	62	20	18	21	9	14	30	26

Влажность газифицируемой щепы. В табл. 7 приведены опытные полузаводские данные, характеризующие влияние влажности щепы, полученной из еловых дров, на выход продуктов газификации древесины.

Таблица 7

Данные о влиянии влажности щепы

Показатели	Еловая щепа	
	сухая	сырая
Влажность щепы (отн.), %	20,0	52,0
Средние размеры щепы, мм	17,0	16,0
Выход газа в пересчете на абс. сухую древесину, $\frac{\text{н.м}^3}{\text{кг}}$	1,5	1,8
Температура газа в горловине газогенератора, °С	90	76
Расход воздуха (дутья) в пересчете на абс. сух. древесину, $\frac{\text{н.м}^3}{\text{кг}}$	1,0	1,2
Температура дутья, °С	9	11
Состав газа, %:		
CO ₂	6,0	8,3
CO	29,5	26,5
CH ₄	1,7	2,8
H ₂	7,8	10,0
O ₂	0,8	0,6
N ₂	54,2	51,8
Выход жидких продуктов в % от веса абс. сух. древесины:		
летучих кислот в пересчете на уксусную	4,2	2,7
водорастворимой смолы	14,1	7,5
нерастворимой в воде смолы	10,6	6,5
метилового спирта	0,5	0,8
эфиров	1,0	1,0
реакционной воды	21,1	20,6

С увеличением влажности газифицируемой щепы уменьшается выход жидких продуктов при одновременном увеличении выхода газа. Необходимо отметить большое влияние влажности щепы на выход водорастворимой смолы. Она оказалась менее термически устойчивой по сравнению, например, с нерастворимой, отстойной смолой. При повышенной влажности щепы для испарения всей влаги нужно нагреть периферийную часть отдельных кусков до относительно более высокой температуры. При разложении центральных слоев куска выделяющиеся продукты пиролиза будут встречать на своем пути нагретую пе-

риферийную поверхность, что неизбежно вызовет их пиролиз. а следовательно, уменьшит общий выход жидких химикатов. При исследовании процесса газификации сырой древесины часто находили в раскаленной зоне газогенератора обугленные снаружи куски древесины при наличии в середине не только не разложившейся, но часто еще и сырой древесины. Эти наблюдения наглядно подтверждают, что при газификации более влажной древесины развивается вторичный процесс — пиролиз жидких продуктов древесины, что неизбежно приводит к уменьшению их выхода. Смоляной кокс, образовавшийся при пиролизе жидких продуктов (главным образом водорастворимой смолы) вместе с древесным коксом, газифицируется в зоне собственно газификации. Это приводит к удельному повышению расхода воздуха на единицу исходного древесного топлива, а следовательно, к повышению общего выхода газа. Увеличение выхода газа при газификации более сырой древесины частично происходит также за счет газа, образующегося при пиролизе жидких продуктов.

Отрицательное влияние повышенной влажности древесины на выход жидких продуктов особенно значительно сказывается при увеличении размеров газифицируемой щепы. В зимнее время, когда влага находится в древесине частично в виде льда, выход жидких продуктов также понижается.

Порода газифицируемой древесины. Выход продуктов газификации и их состав зависит от породы древесины. Результаты соответствующих опытов приведены в табл. 8. Из этих данных видно, что выход летучих кислот и метилового спирта из древесины лиственных пород выше выходов из хвойной древесины.

Опытные данные о влиянии породы древесины на выход продуктов подтвердились производственными показателями, достигнутыми на промышленных газогенераторах.

Так, выход летучих кислот из березовой щепы оказался в 1,5 раза большим, чем из еловой, а выход смол из березы был меньше, чем из ели, примерно на 20%.

Производительность газогенератора. В большинстве случаев высота слоя топлива в газогенераторе определяется конструктивными размерами последнего. Это значит, что слой щепы в шахте поддерживается максимально возможным. Отсюда время пребывания топлива в газогенераторе определяется его производительностью, т. е. количеством древесины, загружаемой в шахту в единицу времени.

Чем больше время пребывания щепы в газогенераторе, тем больше гарантий, что все три характерных для газификации древесины процесса будут полнее завершаться.

При повышении производительности газогенератора уменьшается время пребывания топлива в шахте, поэтому производительность газогенератора после некоторого предела отрицательно сказывается на удельном выходе жидких продуктов. В табл. 9

Таблица 8

Данные о газификации щепы в опытном газогенераторе

Показатели	Порода газифицируемой древесины					
	ель	сосна	береза	бук	осина	ольха
Влажность щепы, %	20	19	32	14	13	13
Размеры щепы, мм	17	14	15	17	14	11
Выход газа от веса абс. сух. древесины, $\frac{\text{н.м}^3}{\text{кг}}$	1,51	1,46	1,30	1,42	1,30	1,69
Выход жидких продуктов в % от веса абс. сух. древесины:						
смол (суммарных)	24,7	28,3	30,5	20,9	23,0	21,9
летучих кислот в пересчете на уксусную	4,2	3,9	9,2	7,7	6,4	5,8
метилового спирта	0,5	0,5	1,5	1,2	0,8	1,1
реакционной воды	21,1	22,3	25,6	21,1	23,9	23,7

Таблица 9

Данные о газификации щепы из осиновых дров

Показатели	Опыт	
	I	II
Производительность газогенератора по абс. сух. щепе, $\frac{\text{кг/час}}{\%}$	$\frac{2000}{167}$	$\frac{1200}{160}$
Время пребывания щепы в газогенераторе, часы	2,0	3,0
Влажность газифицируемой щепы, %	23,8	22,3
Выход газа в пересчете на абс. сух. древесину, $\frac{\text{н.м}^3}{\text{кг}}$	1,31	1,09
Выход жидких продуктов в % от веса абс. сух. древесины:		
смол (суммарных)	16,4	20,8
летучих кислот в пересчете на уксусную	5,7	6,2
метилового спирта	0,7	0,7

указаны производственные показатели, полученные при газификации щепы из осиновых дров.

Конструкция газогенератора. Для газификации различного твердого топлива в промышленной практике применяют специальные газогенераторы. В их конструкции предусмотрены детали и узлы, назначение которых определяется свойством исходного топлива (зольностью, влажностью, содержанием летучих веществ, степенью измельчения и пр.) и требованиями, предъявляемыми к газу потребителями (давлением и температурой газа, его теплотворной способностью и составом и пр.). Современные газогенераторы для щепы также имеют некоторую специфику, зависящую главным образом от свойств древесного топлива. Подачу воздуха в газогенератор производят через колосниковую решетку центрального дутья и через фурмы мощного периферийного дутья, установленные в стенке шахты. При нормальной работе через фурмы периферийного дутья подается 80—90% воздуха, необходимого для процесса, и только 10—20% через дутьевую головку центрального дутья. При таком способе подачи воздуха в шахту газогенератора обеспечивается равномерность дутья по всему сечению газогенератора, чем предупреждается местное выгорание и обвал топлива, обычно сопровождаемый сильными хлопками.

Увеличением диаметра шахты газогенератора в верхней части достигают уменьшения скорости газа на выходе его из слоя топлива, что уменьшает унос древесной мелочи и щепы в газопровод.

Отбирать газ из шахты газогенератора лучше сверху, т. е. через крышку газогенератора. Для большей равномерности отбора газа по сечению шахты имеется две горловины. Для газификации щепы можно рекомендовать два типа газогенераторов: механизированный (рис. 24) и упрощенной конструкции (рис. 25). У механизированного газогенератора имеется вращающаяся чаша для удаления золы, наличие которой, особенно в древесных отходах, бывает высоким. У газогенератора упрощенной конструкции золу удаляют вручную или при помощи воды, т. е. гидравлических устройств. Для разравнивания щепы в шахте газогенератора можно рекомендовать вращающиеся гребки, укрепленные на валу, делающем 1—5 об/мин. Дальнейшее усовершенствование газогенератора возможно по линии устройства шахты с пароводяной рубашкой.

Интенсивность газификации древесного топлива с исходной влажностью 20—30% составляет примерно 500—600 кг/м² час.

В нижней части газогенератора собственно газификации подвергается, как уже известно, не щепа, а продукт ее сухой перегонки — древесный уголь. Если сравнить интенсивность газификации этого угля с современной промышленной интенсивностью газификации, например, ископаемых углей и сопоставить удельную подачу воздуха в шахту газогенератора для того и другого

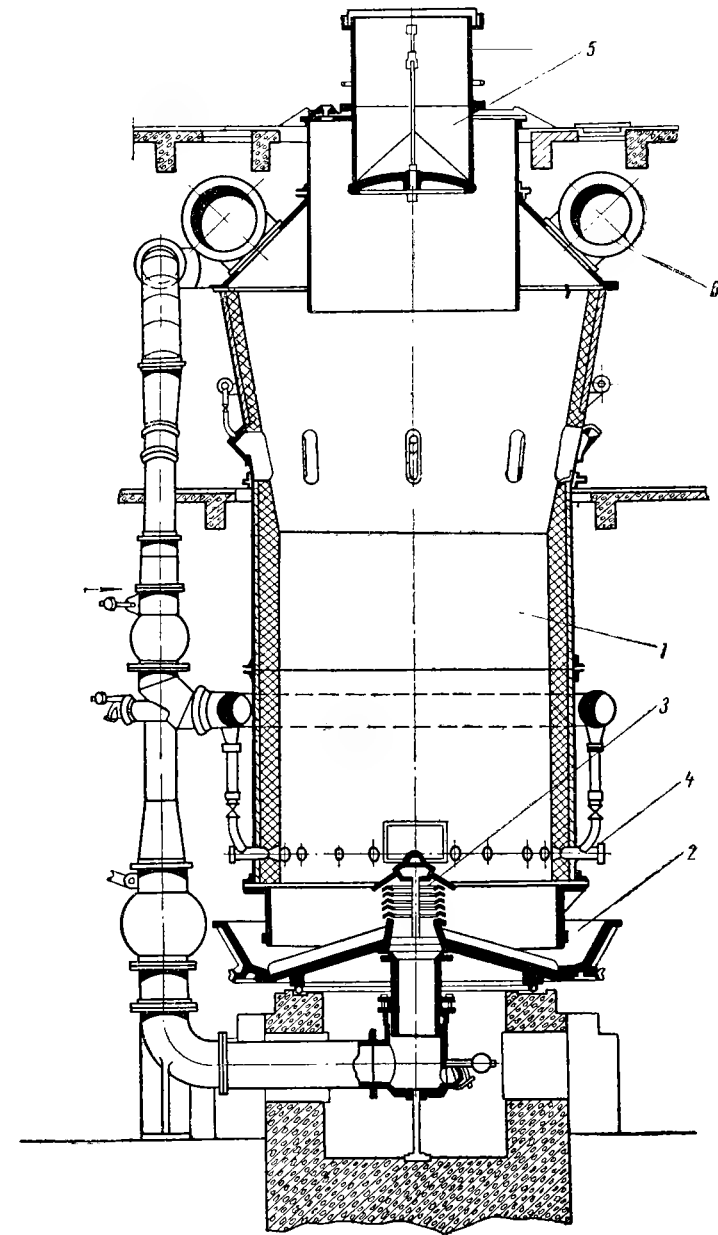


Рис. 24. Механизированный промышленный газогенератор:

1 — шахта газогенератора; 2 — вращающаяся чаша для удаления золы; 3 — колосниковая решетка для центрального дутья; 4 — фурмы периферийного дутья; 5 — загрузочная коробка для щепы; 6 — горловина для отвода газа

вида топлива, то из этих данных будет видно, что генераторы, например, на антраците работают с интенсивностью, примерно на 60—80% большей, чем газогенераторы на древесном топливе.

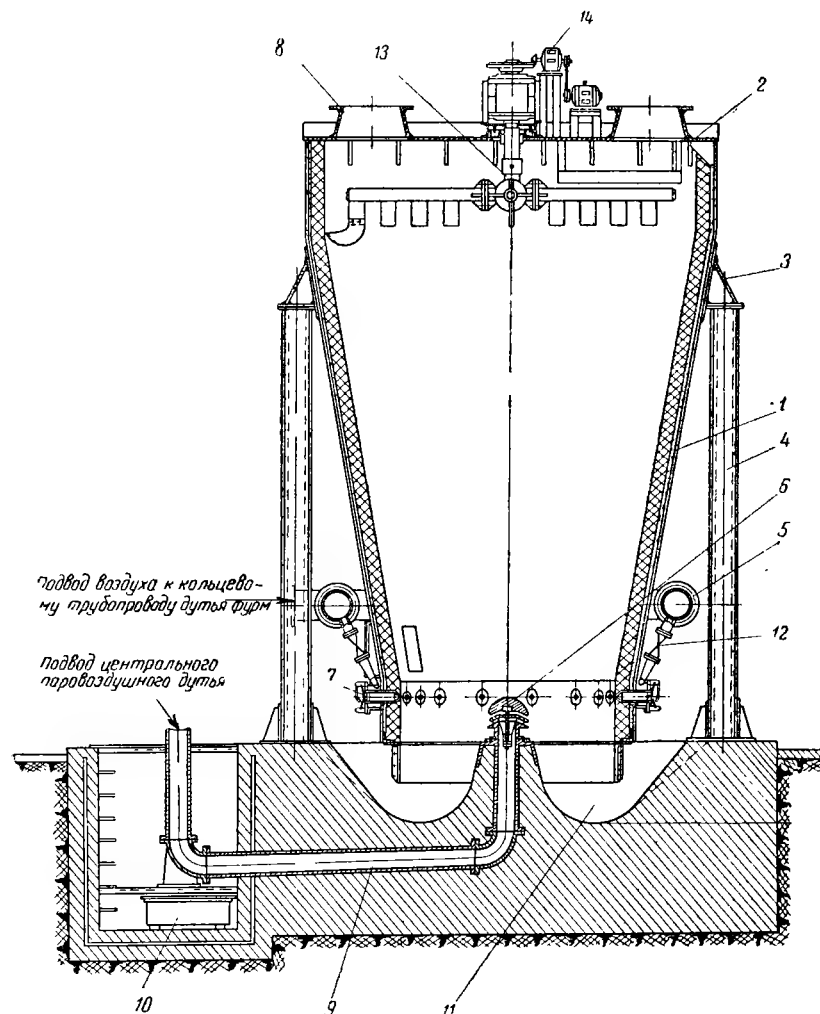


Рис. 25. Промышленный газогенератор упрощенной конструкции:
1 — шахта газогенератора; 2 — крышка газогенератора; 3 — кольцевая опора; 4 — стойка;
5 — коллектор периферийного дутья; 6 — колосниковая решетка центрального дутья;
7 — фурма периферийного дутья; 8 — горловина для отвода газа; 9 — воздухопровод центрального дутья; 10 — сборник конденсата пара; 11 — зольная чаша; 12 — задвижка;
13 — разравниватель щепы; 14 — привод

Если в газогенераторе древесного питания обеспечить интенсивность подачи дутья такую же, как в антрацитовом или бур угольном, и учесть, что древесный уголь обладает значительно

более высокой реакционной способностью по сравнению с ископаемыми углями, то можно удвоить и утроить производительность древесного газогенератора.

На опытном газогенераторе были подтверждены эти соображения: достигнута интенсивность газификации щепы до $2000 \text{ кг/м}^2 \text{ час}$ (по абс. сухой древесине).

Материальный баланс процесса газификации сухой и мелкой щепы при сухом дутье при интенсивности процесса $500 \text{ кг/м}^2 \text{ час}$ представлен в табл. 10.

Таблица 10
Материальный баланс процесса газификации
(на 100 кг рабочего топлива)

Статьи баланса	С	Н	О	Н	Зола	Всего
	в килограммах					
Приход:						
Древесина абс. сухая	35,70	5,03	39,87	—	0,80	81,4
Влага древесины	—	2,00	16,60	—	—	18,6
Дутье	—	—	22,10	72,0	—	94,1
Всего	35,70	7,03	78,57	72,0	—	194,1
Расход:						
Газ	22,68	1,12	36,70	72,0	—	132,50
Суммарная жижка	6,90	3,37	24,60	—	—	34,87
Суммарная отстойная смола	5,32	0,90	4,70	—	—	10,92
Конденсат очищенного газа	0,80	1,68	12,20	—	—	14,68
Зола	—	—	—	—	0,80	0,80
Отклонение	—	-0,04	+0,37	—	—	+0,32
Всего	35,70	7,03	78,57	72,0	0,80	194,1

Тепловой баланс газогенератора при этих условиях следующий:

Статьи баланса	%
Приход:	
Теплотворная способность щепы	100
Расход:	
Теплотворная способность газа	43
Теплотворная способность жидких органических продуктов газификации	40
Теплосодержание влаги, газа, жидких органических продуктов и потери тепла в окружающую среду	17
Всего	100

Выделение из газа жидких продуктов на крупных газогенераторных станциях

По выходе из газогенераторов газ подвергают обессмоливанию при помощи электрофильтров и затем охлаждению с одновременным извлечением из газа уксусной кислоты. В результате продукцией газогенераторной станции является генераторный газ, смола и раствор уксуснокальциевой соли.

Древесный генераторный газ используется как топливо, смола отправляется на переработку, а раствор уксуснокальциевой соли упаривают и сушат в специальном цехе для получения древесноуксусного порошка.

Кроме перечисленных продуктов, на газогенераторной станции получают кислые воды, содержащие летучие органические кислоты (уксусная) и водорастворимую смолу. Кислая вода получается при отстаивании смолы, осаждаемой из газа электрофильтрами, в гидрозаторах, а также в газопроводах, по которым газ направляется из газогенераторов в электрофильтры.

Раньше кислые воды сбрасывали в канализацию, они попадали в естественные водоемы и делали воду последних непригодной для питья и хозяйственных нужд. Сейчас кислые воды перерабатывают, получая технический пирокатехин, уксусную кислоту и водорастворимую смолу, используемую как литейный крепитель. Производственный выход продуктов и полупродуктов из 1 мл. м³ газифицируемой хвойной древесины следующий: газогенераторного газа (в пересчете на сухой) 600 м³, отстойной сырой смолы из электрофильтров 50 кг, кислых вод 200 кг, условного раствора древесноуксусного порошка, содержащего 7% уксуснокальциевой соли, 150 кг.

Характеристика получаемых продуктов по среднегодовым данным за несколько лет следующая:

Состав газа в %: углекислоты 5—7; окиси углерода 27—30, метана 2—2,8; водорода 14—14,5; непредельных углеводородов — 0,2—0,25; кислорода 0,2—0,3; азота 46—50. Низшая теплотворная способность газа колеблется в пределах 1500—1550 ккал/н.м³. Анализ отстойной смолы: влажность 30—40%, летучих кислот в пересчете на уксусную 1,7—2%. Анализ кислых вод — отстоя от смолы, выделенной из газа электрофильтрами: водорастворимой смолы 14—17%; летучих кислот в пересчете на уксусную 5—6%. Анализ кислых вод, выделившихся из газа в гидрозаторах и газопроводах: водорастворимой смолы 5—7%, летучих кислот в пересчете на уксусную 2,5—3,5%. Анализ раствора древесноуксусного порошка: уксуснокальциевой соли 7,5—10,5%, сухого остатка 10—15%, крепость порошка (содержание в сухом остатке уксуснокальциевой соли) 70—73%.

Схема очистки и охлаждения древесного генераторного газа в течение ряда лет совершенствовалась. В 1936—1938 гг. была внедрена в промышленность схема А. А. Деревягина (рис. 26).

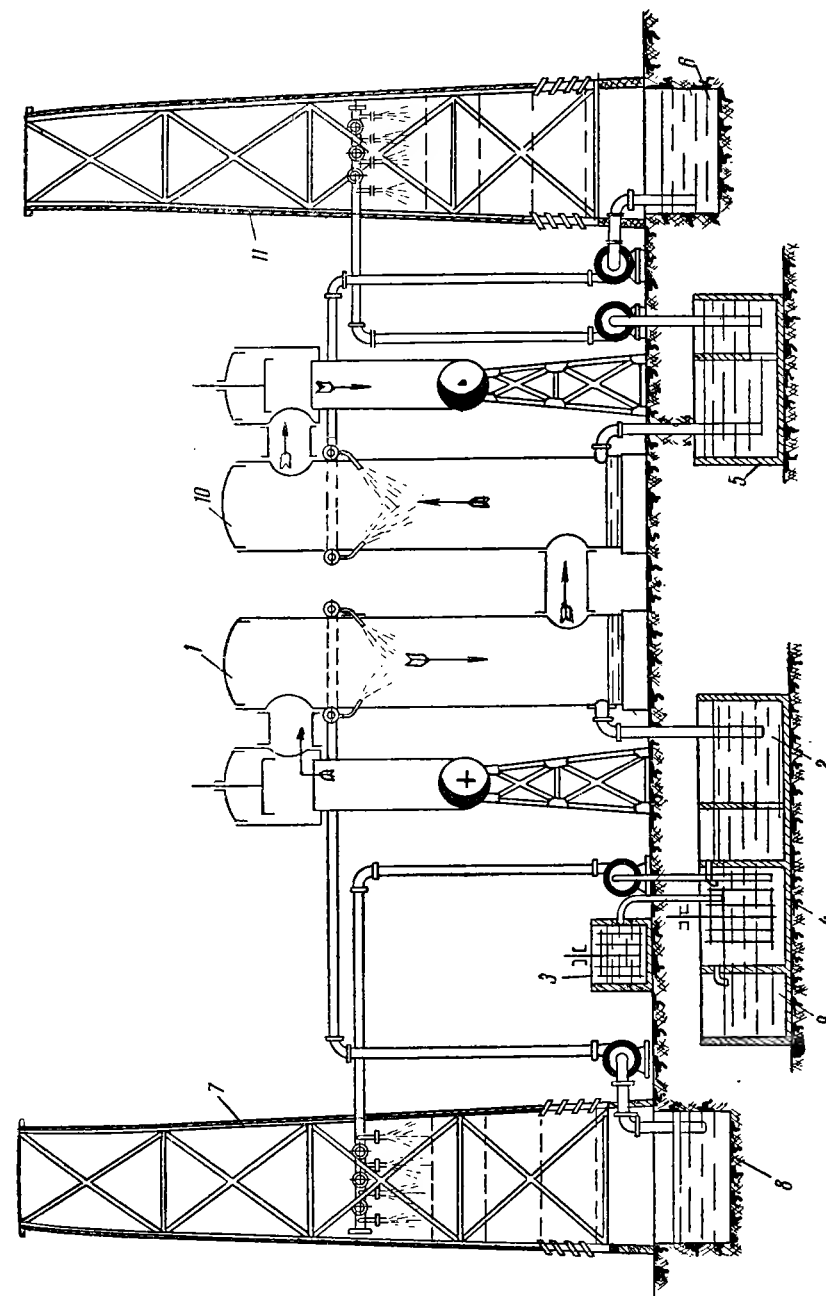


Рис. 26. Схема улавливания уксусной кислоты по методу А. А. Деревягина:

1 — солевой скруббер; 2 — сборник травленой жидкости; 3 — сборник известкового молока; 4 — нейтрализатор; 5 — сборник промывной воды; 6 — приемник охлажденной травленой жидкости; 7 — градирня для травленой жидкости; 8 — приемник охлажденной травленой жидкости; 9 — отстойник травленой жидкости; 10 — градирня для охлаждающей воды; 11 — градирня для охлаждающей воды.

Газ из газогенератора обессмоливали и направляли в солевой скруббер 1. Нагретая травленая жижка, содержащая свободную летучую кислоту (раствор древесноуксусного порошка), стекала из этого скруббера и поступала в сборник 2, откуда кислая жижка направлялась в нейтрализатор 4, где уксусная кислота нейтрализовалась известковым молоком из сборника 3 до нейтральной или слегка щелочной реакции раствора. Нейтрализованную травленную жижку из нейтрализатора подавали на градирню 7 для охлаждения. На градирне травленая жижка охлаждалась вследствие испарения воды, и соответственно концентрировался раствор. Из приемника 8 градирни раствор вновь поступал в солевой скруббер 1, где происходило, с одной стороны, частичное охлаждение генераторного газа и, с другой — сорбция летучих кислот.

При движении травленной жижки по указанному циклу постепенно увеличивался объем циркуляционного раствора и повышалась в нем концентрация уксуснокальциевой соли. Избыток травленной жижки периодически направлялся в отстойник 9, а оттуда осветленный раствор поступал на выпарку. Концентрация порошка в травленной жижке, скорость нарастания объема раствора и степень охлаждения газа, проходящего через солевой скруббер, зависели от температурного режима работы этого скруббера и градирни. Чтобы ограничить извлечение из газа органических продуктов нектислого характера, способствующих образованию нелетучих смол, которые ухудшают качество древесноуксусного порошка, был предложен горячий режим работы солевого скруббера. В этом случае травленную жижку после нейтрализации не подавали на градирню. Нейтрализованный раствор без охлаждения направляли в солевой скруббер. Кроме того, на основе опыта работы газогенераторных установок была упрощена техника нейтрализации травленной жижки. Известковое молоко подавали непрерывной струей прямо в лоток, по которому стекала кислая травленая жижка из солевого скруббера. Нейтрализатор как самостоятельный аппарат был исключен из системы. Газ, выходящий из солевого скруббера, после извлечения из него летучих кислот направляли в охладительный скруббер, где газ охлаждала холодная вода по циклу, в схему которого включалась градирня.

Дальнейшее усовершенствование извлечения кислоты и охлаждения газа пошло по линии значительного упрощения аппаратуры. Были полностью совмещены процессы сорбции кислоты и охлаждения газа (рис. 27). Из резервуара 2 холодная травленая жижка насосом 3 подается на солевые скрубберы 1; в одном из них газ проходит сверху вниз, а в другом — снизу вверх. Сырой генераторный газ поступает в первый солевой скруббер при температуре 68—72°. Скорость движения газа в скрубберах в пересчете на свободное сечение примерно равна

0,6—0,8 м/сек. В каждом скруббере имеется хордовая насадка. Газ из второго солевого скруббера выходит охлажденным до 36—42°. Из скрубберов стекает нагретая кислая травленая жижка и поступает в лоток 4, где уксусная кислота непрерывно нейтрализуется известковым молоком из бака 5 до слабощелочной реакции. Нейтральная травленая жижка поступает в отстойник 6. Осветленный раствор переливается в резервуар 7 и оттуда насос 8 подает его на градирню 9 для охлаждения. Охлажденная травленая жижка из резервуара 10, расположенного под градирней, поступает в резервуар 2 и затем вновь на скрубберы.

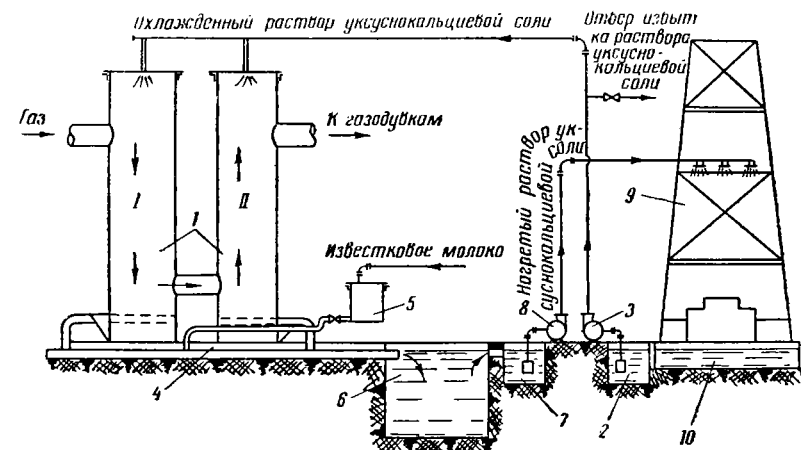


Рис. 27. Циркуляционная установка:

1 — скрубберы; 2 — расходный резервуар; 3 — насос, подающий раствор в скрубберы; 4 — сливной лоток; 5 — напорный бак; 6 — смолашлагоотстойник; 7 — расходный резервуар; 8 — насос, подающий раствор на градирню; 9 — градирня; 10 — сборный резервуар

Получающийся избыток травленной жижки (раствора древесноуксусного порошка) периодически откачивается насосом в сборники для окончательного отстоя и последующей выпарки раствора.

При работе установки по указанной схеме получены следующие показатели: степень извлечения кислоты из газа 92—94% при количестве травленной жижки, подаваемой на скрубберы в пересчете на 1 м³ газа, 9—10 л.

Кроме того, при работе установки по описанной схеме было установлено, что: 1) скорость сорбции кислоты увеличивается с понижением температуры поступающей на скруббер травленной жижки; 2) повышение температуры газа, поступающего в скруббер, не влияет на степень извлечения уксусной кислоты из газа.

Основные аппараты для улавливания смолы уксусной кислоты и охлаждения газа

Электрофилтры. Этот аппарат представляет собой вертикальный футерованный металлический цилиндр, внутри которого имеются 250 деревянных осадительных электродов в виде прямоугольных труб. Внутри каждой трубы по центру натянута нихромовая проволока (диаметр 2 мм), которые служат коронирующими электродами. Вся коронирующая система проводов подвешена на опорных изоляторах, помещенных в изоляторной коробке с гидрозатвором. Последний заполняют трансформаторным маслом, защищающим эту коробку от проникновения в нее газа.

Газ, подлежащий обессмоливанию, входит в низ электрофилтра, равномерно распределяется по осадительным электродам электрофилтра и выходит через верхний штуцер. Внутренний диаметр электрофилтра 3,5 м, а высота его с изоляторной коробкой 10 м. Активная длина всех коронирующих проводов 1000 пог. м. Размер каждого осадительного электрода 250×250×4000 мм. Электрическое питание электрофилтра получает от агрегата АФ-18, имеющего повышающий однофазный трансформатор и механический выпрямитель. Автоматическое реле давления отключает ток, идущий к электрофилтру, при падении давления газа в нем ниже допустимого.

Для того чтобы обеспечить достаточно эффективное образование короны, которая внешне проявляется в особом жужжащем звуке, голубоватом свечении, необходимо подвести к коронирующей системе напряжение до 60—80 тыс. в. Сила тока при этом бывает небольшая, около 40—80 ма. Общий расход электроэнергии при электрической очистке газа электрофилтрами небольшой и равен обычно 0,5—1 квт·ч на 1000 м³ газа. Газ очищается от смолы удовлетворительно уже при удельной силе тока на 1 пог. м коронирующего электрода около 0,02 ма. В соответствии с этим необходимо увеличивать напряжение, подаваемое на коронирующую систему, если увеличивается нагрузка электрофилтра по газу.

Смола и другие жидкие вещества, накапливаясь, стекают по вертикальной стенке осадительного электрода на дно электрофилтра.

Крупным недостатком электрофилтров при применении их на газогенераторных установках, перерабатывающих древесину, был непродолжительный срок работы (8 месяцев) осадительных электродов, выполненных из обычных стальных труб с толщиной стенки 12 мм. После замены стальных электродов деревянными, изготовленными в виде прямоугольных вертикальных труб, исполненных из строганых досок, продолжительность работы электрофилтров без замены осадительных электродов увеличилась

в 4—5 раз. Осадительные электроды изготавливают из досок, укладывая их на ребро. Ширина досок 100—165 мм, а толщина их 15—20 мм. Через 2—3 года работы электрофилтра дерево, из которого сделаны электроды, постепенно теряет механическую прочность и осадительную систему надо менять. Степень выделения смолы из газа электрофилтрами 98—99%.

Скрубберы — стальные цилиндры, футерованные изнутри деревом. Диаметр скрубберов 3,5 м, а вся высота 15 м. Скрубберы имеют хордовую насадку высотой 10,5 м. При работе скрубберов с этой насадкой эффективность охлаждения газа и полнота улавливания кислоты повышались по сравнению с работой этих же скрубберов без насадки.

Каждый скруббер имеет 48 форсунок, установленных в три яруса: сверху 12, в середине 24 и внизу 12. Раствор древесно-уксусного порошка (травленой жижи) распыливается форсунками под давлением 1,8—2 атм. Скорость подачи раствора на форсунку 0,9—1 л/сек. Гидравлическое сопротивление насадки движению газа равно 20—25 мм вод. ст. при скорости газа (рассчитано на свободное сечение) 0,6—0,75 м/сек.

Степень улавливания кислоты из газа 92—94%. Во время работы скрубберов их насадка постепенно забивается шламом. Поэтому через 6—8 месяцев приходится насадку скруббера менять. Нагретый раствор древесноуксусного порошка, вытекающий из скрубберов, охлаждается на градирне.

Градирня — это охладительная башня, состоящая из двух основных частей: оросителя и вытяжной трубы. Горячий раствор поступает на ороситель, состоящий из деревянной насадки, и по ней стекает вниз. Навстречу стекающему раствору проходит воздух, при этом происходит испарение воды за счет потенциального тепла этого раствора. Воздух движется благодаря тяге, которую создает вытяжная труба, находящаяся над оросителем. Степень насыщения воздуха парами воды повышается, и он свободно выходит в атмосферу из градирни.

Испаряющая эффективность действия градирни определяется количеством тепла, израсходованным на испарение влаги, по отношению к общему количеству тепла, отнятому на градирне от раствора, и она оказалась равной примерно 66—76%.

Целесообразно для лучшего охлаждения раствора осуществлять принудительную подачу воздуха под ороситель градирни. Но этот метод оказался неприемлемым, так как требуется устанавливать вентиляторы и создавать некоторую герметизацию в оросительной части градирни.

В зимнее время, когда воздух, поступающий в градирню, холоден, необходимо количество его уменьшать, регулируя деревянными щитами в проемах градирни. Воздух, выходящий из градирни, нагревается до 40—50°, и испаряющий коэффициент градирни доходит до 66—70%. Летом количество воздуха, поступающего в градирню, искусственно не уменьшают, и испаряю-

ший коэффициент градирни повышается до 75—76%. Таким образом, градирня выполняет две роли: с одной стороны, она охлаждает циркулирующий раствор, используемый для охлаждения газа, и, с другой — на градирне концентрируется раствор вследствие частичного испарения влаги.

На насадке оросителя градирни накапливается шлам, что ухудшает условия работы градирни, так как уменьшается сечение для прохода воздуха. Насадку оросителя очищают от шлама обычно через 6—8 месяцев.

Для циркуляции жидкости в системе скрубберов, градирни, а также аппаратов, используемых для приготовления известкового молока, применяются центробежные насосы с электромоторами. По данным практики установлено, что удельный расход электроэнергии равен примерно 3—3,2 кВт-ч в пересчете на 1000 м³ газа.

Показатели работы скрубберов и градирни

Расход в скруббере циркулирующей травленной жижи в пересчете на 1 м³ газа, л 9—10

Нагрузка по травленной жиже на 1 м² сечения оросителя градирни, м³/час 1,5—2,2

Температура газа, °С:

перед скруббером I 68—72

после скруббера II 37—40

Температура травленной жижи, °С:

стекающей из скрубберов 55—60

охлажденной на градирне 30—35

Степень выделения воды из газа в скрубберах характеризуется следующими данными (в г/н. м³ в пересчете на сухой газ):

Количество воды в газе, поступающем в скруббер I . . . 350—380

Количество воды в газе, выходящем из скруббера II . . . 40—50

Количество воды, сконденсированное в скрубберах (I и II) 320—340

Количество кислоты, извлекаемой из газа в скрубберах, равно 15—17 кг в пересчете на 1000 м³ сухого газа, что составляет в пересчете на 1 мл. м³ дров 5,5—8,5 кг, или 1,4—1,7% от веса абс. сухой хвойной древесины. Эти данные говорят о том, что далеко не вся кислота, образовавшаяся при термическом разложении древесины в газогенераторе, дошла с газом до солевых скрубберов. Часть кислоты выпадает из газа со смолой и кислыми водами.

Примерный баланс кислоты при прохождении газа по газопроводящей системе представлен ниже.

Статья баланса	%
Приход	
Содержание кислоты в газе при выходе его из газогенератора	100
Расход	
Количество кислоты, выделяемое:	
в газопроводах с кислыми водами	15
в электрофилтре:	
с осадочной смолой	10
с кислой водой	15
в солевых скрубберах	55
Количество кислоты, поступающее в топку с охлажденным газом	5

Глава 6

ЭНЕРГОХИМИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ

Лесная промышленность Советского Союза при огромных размерах лесозаготовок и больших успехах в области механизации трудоемких процессов должна поднять уровень полезного использования заготавливаемой древесины. В лесу и на нижних складах остается много низкосортной древесины и различных отходов от разделки древесины.

Наиболее целесообразно из древесных отходов изготовлять древесно-волоконистые, древесно-стружечные и другие строительные плиты, а также получать целлюлозу, картон и другие продукты химической переработки древесины. Однако указанные виды промышленности рентабельны при больших мощностях и для организации их требуется сосредоточение значительного количества отходов в одном месте. В какой-то мере этот вопрос разрешим путем перевозки отходов к месту переработки, но во многих случаях, особенно при сравнительно небольших размерах лесспромхозов, отходы целесообразнее перерабатывать на месте. При этом широко развиваются простейшие виды механической деревопереработки на месте с получением шпал, тарной доски, различных заготовок для строительных и мебельных деталей, но это часто еще более увеличивает количество отходов.

В связи с потребностью лесспромхозов в электроэнергии были разработаны схемы энергохимической переработки отходов с получением лесохимикатов и горючего газа для использования в двигателях внутреннего сгорания или в качестве топлива в паросиловых установках. Так же остро стоит проблема использо-

вания отходов в деревообрабатывающей промышленности. В большинстве случаев эти отходы используются как топливо в котельных или сжигаются и гниют на свалках. При энергохимической переработке отходов задача состоит в том, чтобы сохранить их тепло для энергетических целей и одновременно отогнать химически ценные полуфабрикаты. Такая комплексная переработка древесного топлива повышает эффективность его использования.

Схемы по энергохимическому использованию отходов можно разделить на две группы:

1) основанные на процессе газификации древесины с получением сырого конденсата и большого количества низкокалорийного газа;

2) основанные на процессе пиролиза древесины с получением лесохимических полуфабрикатов, древесного угля и небольшого количества газа с повышенной теплотворной способностью.

Энергохимическое использование измельченных в щепу древесных отходов путем их газификации в газогенераторе прямого процесса основано на большом производственном опыте газогенераторных станций, работающих на щепе. В настоящее время крупные газогенераторные станции закрываются в связи с подключением предприятий к трубопроводам природного газа или с переводом их на более дешевые ископаемые виды топлива, но газификация древесных отходов является на ближайшее время актуальной задачей. Это сравнительно простой метод получения древесных пирогенных смол, являющихся сырьем для получения фенолов и других продуктов, нужных в народном хозяйстве. Генераторный газ при этом будет часто являться побочным продуктом и сжигаться в топках сушилок или котельных, а также в специальных двигателях внутреннего сгорания. В случае энергохимического использования древесных отходов в леспромохозах необходимо учитывать, что для удовлетворения потребности лесозаготовительного производства в электроэнергии на нижнем складе достаточно переработать путем газификации только 20—50% отходов. Поэтому энергохимическое использование древесины должно сочетаться с другими рациональными способами наиболее полной химической переработки неиспользуемой древесины.

Во всех случаях, когда в качестве топлива используются древесные отходы и котельные оборудованы топками-генераторами ЦКТИ с зажимными решетками, целесообразно такие топки дооборудовать сушилками для щепы и системой улавливания химикатов. При пропускании части продуктов сгорания через швель-шахту происходит процесс, аналогичный газогенераторному. Образовавшийся в швель-шахте генераторный газ пропускают через очистную систему для выделения конденсата и возвращают в топку для сжигания. При этом, так же как и при газификации, следует учитывать, что для получения одинакового

количества электроэнергии потребуется увеличивать расход топливных дров.

Энергохимическую переработку древесных отходов путем их сухой перегонки предлагали проводить в непрерывнодействующей углевыжигательной печи системы В. Н. Козлова и вертикальной циркуляционной реторте. Опыт работы последней показал, что при относительно сухой древесине не требуется топлива. Получающийся при сухой перегонке древесный уголь можно сжигать для получения тепла, как и в газогенераторах, если вывозка и сбыт его в качестве товарного продукта затруднительны. Известным примером энергохимического использования древесных отходов деревообработки являлся лесохимкомбинат на автомобильном заводе Форда в США. Там измельченные древесные отходы высушивали до абсолютно сухого состояния и без затраты топлива подвергали сухой перегонке в реторте Стаффорда за счет тепла экзотермической реакции. Неконденсируемые газы и древесный уголь использовали в качестве топлива в паросиловом хозяйстве.

Указанные методы энергохимической переработки древесных отходов путем их газификации или пиролиза основаны на длительном производственном опыте. Кроме того, разрабатываются новые методы энергохимического использования древесных отходов, основанные на результатах изучения новых теплоносителей (жидкого и твердого), еще не получившие производственной проверки.

Ниже дана характеристика различных методов энергохимического использования древесных отходов, т. е. кратко описываются технологические схемы первичных установок и приведены некоторые сравнительные показатели по тепловому использованию топлива.

Газификация в газогенераторах

При использовании по этому методу древесные отходы подвергают измельчению, после чего мелкая щепка поступает в сушилку, где относительная влажность ее доводится до 20—25%.

Сушить щепу целесообразно теплом отходящих газов из котельной в сушилке 1 (рис. 28), где щепка хорошо перемешивается, чем достигается достаточно хороший контакт с теплоносителем.

Высушенную щепу подают в газогенератор 2, конструкция которого и происходящий в нем процесс газификации описаны в главе 5 о газификации древесины. Необходимый для газификации воздух подается в газогенератор вентилем 3. Сырой генераторный газ отводят из генератора через пыльник-гидрозатвор 4 в поверхностный холодильник 5, где температура газа понижается до 60—70°, после чего газ очищают от смолы в центробежном смолоотделителе 6, оборудованном каплеуловите-

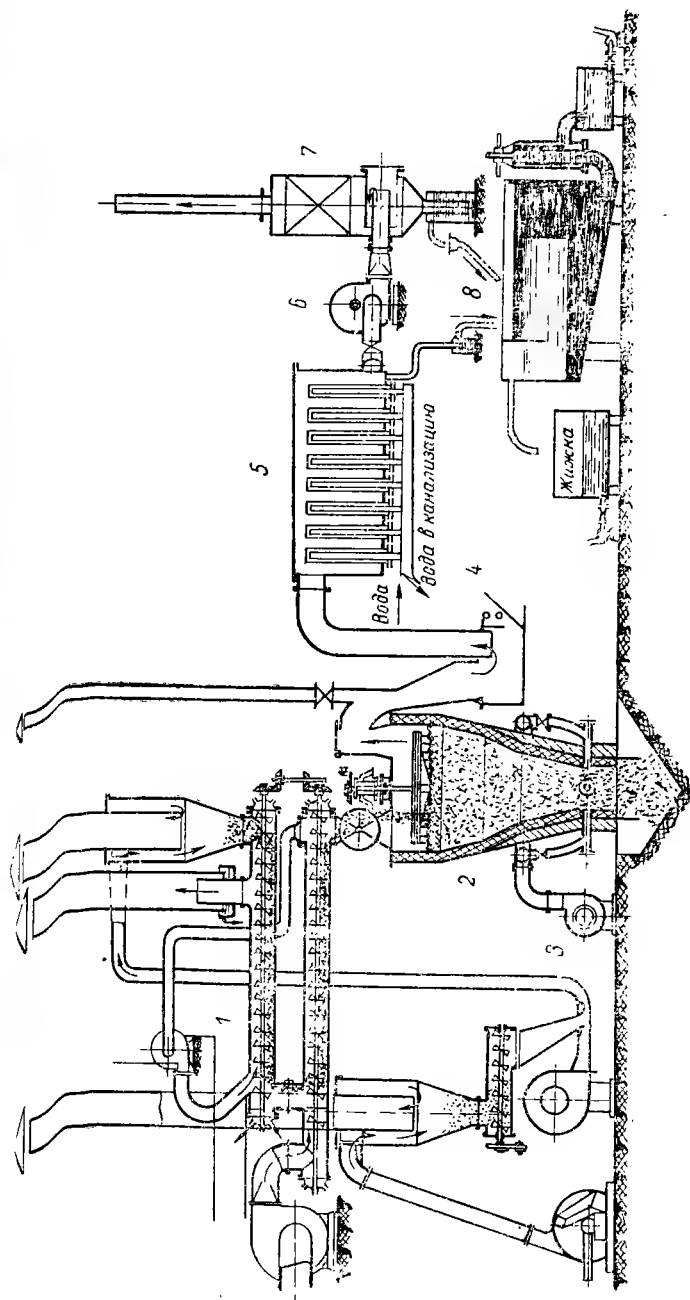


Рис. 28. Энергохимическое использование древесины методом газификации:

1 — сушилка; 2 — газогенератор; 3 — вентилятор для дутья; 4 — пыльник-гидрозатор; 5 — конденсатор-холодильник для парогазов; 6 — центробежный смолоотделитель; 7 — каплеуловитель; 8 — смолоотстойник

лем 7. Конденсат из холодильника 5 вместе со смолой собирается в отстойнике 8, где отделяется отстойная смола.

При температуре газа около 70° получается нерасслаивающийся суммарный конденсат. В этом случае отстаивать конденсат не нужно. Также и в случаях перевозки конденсата на перерабатывающие заводы выделять отстойную смолу на месте окажется излишним. После грубой очистки в смолоотделителе 6 и каплеуловителе 7 генераторный газ направляют в топку котельной, сушилки и др. для сжигания или подвергают тонкой очистке для использования в специальных двигателях внутреннего сгорания.

Газогенераторные установки целесообразно располагать на улице под навесом, а не строить специальных зданий. При этом отапливаются лишь некоторые узлы установки. Это сокращает общие капиталовложения. При массовом строительстве газогенераторов можно еще больше сократить затраты на их сооружение, если монтировать газогенератор и всю очистную аппаратуру в серийно выпускаемых блоках в металлическом каркасе, который по размерам укладывается в габарит железнодорожных перевозок. Опыт изготовления такой установки шириной 2, высотой 3,2 и длиной 6,75 м, весом 6,7 т для переработки 10 000 пл. м³ древесины в год показал принципиальную возможность организации серийного выпуска газогенераторных блоков, не требующих специальных производственных заданий. Из готовых блоков на месте можно монтировать газогенераторные станции любой мощности.

Среди схем использования газификации для энергохимической переработки древесных отходов можно отметить три (ЛТА, ЦНИЛХИ, ЦНИИМЭ — ЦНИЛХИ), которые отличаются конструктивными деталями устройства газогенераторов, методами, использованием конденсата и способом очистки газа.

Производственные испытания первой промышленной газогенераторной установки приведут к унификации всех схем в одну, наиболее рациональную, которая будет принята для типового строительства в леспромпхозах при использовании древесных отходов лесозаготовок.

Газификация в топках-генераторах

При сжигании топлива в топках паровых котлов в некоторых случаях целесообразно использовать его комплексно, энергохимически, путем предварительной перегонки (швелования), отбора ценного конденсата и последующего сжигания образовавшегося коксового остатка и горючего швель-газа. В нашей стране энергохимическое использование древесной щепы, сжигаемой под котлами, осуществлено в скоростной топке ЦКТИ с зажимной решеткой. Топка представляет собой вертикальную шахту, ограниченную с одной стороны решеткой из вертикальных трубок

нагревательной поверхности парового котла. Через щепу, огражденную такой решеткой, можно с большой скоростью продувать воздух и вести интенсивный процесс горения, не опасаясь значительного уноса топлива. При энергохимическом использовании щепы топка превращается в топку-генератор, оборудованную швель-шахтой, в которой благодаря теплу газов частично протягиваемых из топки (шпюль-газ), происходит швелевание щепы.

При одном канифольно-экстракционном заводе СССР такая топка-генератор работает на отработанной щепе, сжигаемой в котельной завода в качестве топлива.

Топка-генератор как комплексный агрегат может успешно работать лишь на сухой щепе влажностью 20—25%, так как при влажности щепы 45% из зоны газификации в швель-шахту должно поступать почти все тепло от сжигания древесного угля. Поэтому топку-генератор нужно обязательно оборудовать сушилкой (рис. 29) и устраивать ее над топкой.

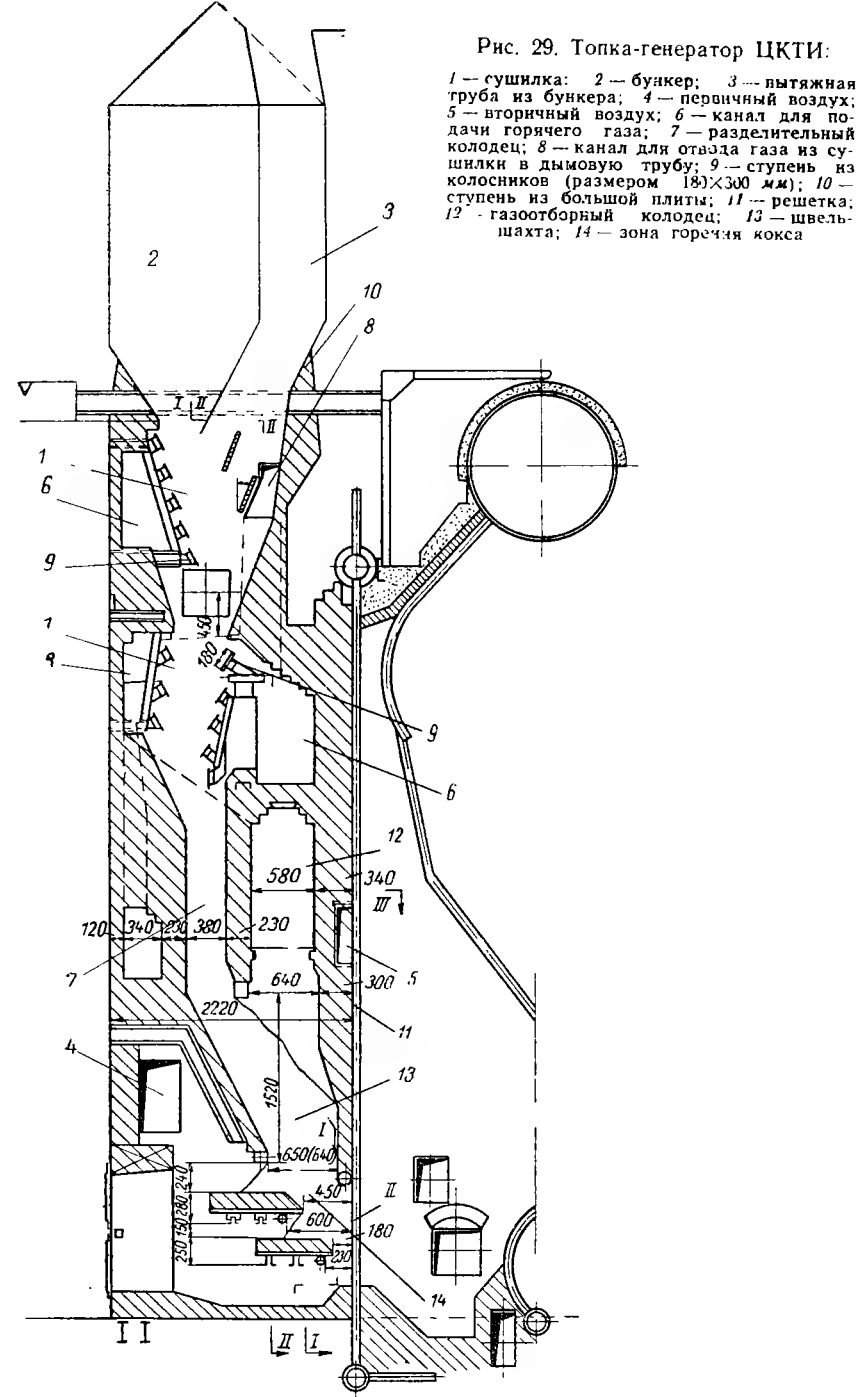
Через сушилку продувают отходящие дымовые газы. Подсушенная щепа проходит по наклонному каналу, где встречает небольшое количество греющего газа (швель-газ), поступающего снизу из зоны 14 горения коксового остатка. Газы пиролиза вместе со шпюль-газом и продуктами пирогенного распада древесины отсасываются из швель-шахты 13 в газоочистное отделение через газоотборный колодец 12. Образовавшийся в швель-шахте коксовый остаток — древесный уголь поступает в нижнюю часть топки, где сжигается у вертикальной ограждающей решетки 11. Образовавшиеся топочные газы через эту решетку направляются под котел для выработки пара.

В газоочистном отделении из парогазов при помощи центробежного смолоотделителя выделяется смола и кислая вода. Обессмоленная парогазовая смесь поступает в солевой скруббер, где путем сорбции раствором ацетата кальция из нее выделяется уксусная кислота. Чистый газ по трубопроводу возвращается в топочную камеру, под котел для сжигания.

В деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности часто встречаются топки у паровых котлов, в которых в качестве топлива используются различные древесные отходы. Перевод этих топок на энергохимическое использование топлива связан часто со значительным увеличением расхода топлива в связи с потерей его теплотворной способности. Тепло уходит с химическими продуктами и теряется в самом процессе газификации. Но зато сравнительно простым и дешевым способом будет получаться конденсат, содержащий пирогенные смолы, которые являются сырьем для производства различных фенольных продуктов и других лесохимикатов. В случае газификации смолистой древесины получающаяся смола является ценным продуктом для промышленности регенерации резины.

На рис. 30 представлена схема технологического процесса газоочистки. Парогазовая смесь, отсасываемая из топки-генера-

Рис. 29. Топка-генератор ЦКТИ:



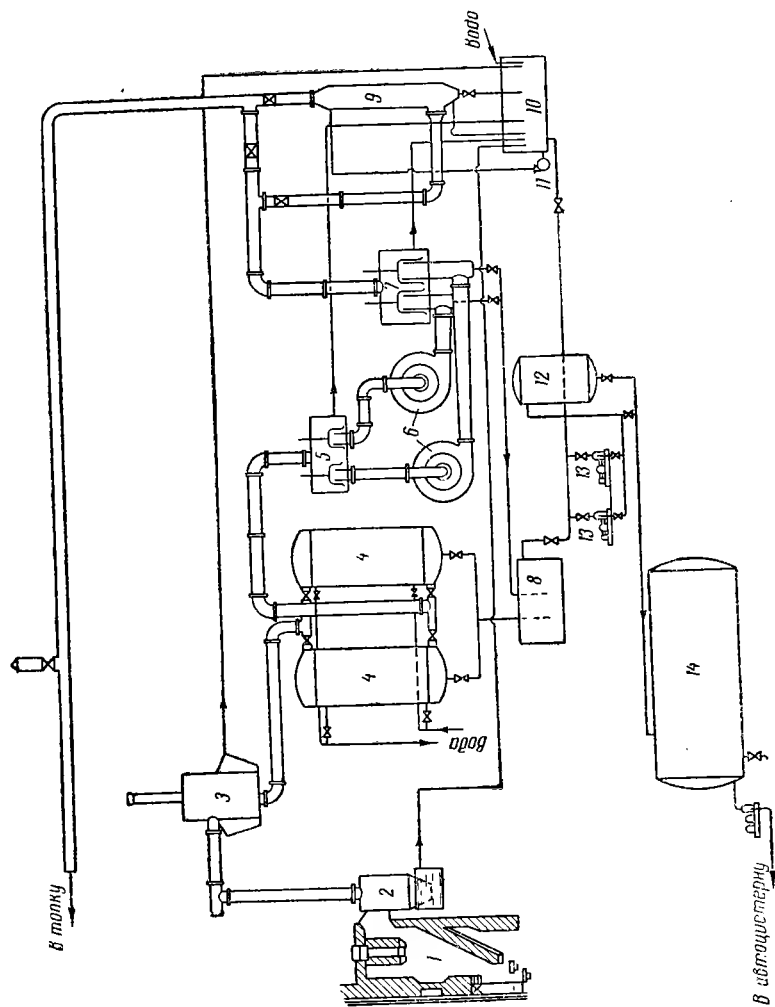


Рис. 30. Схема технологического процесса газоочистки:

1 — топка-генератор; 2 — пыльник; 3 — гидравлический клапан; 4 — конденсатор-холодильник; 5 — распределительная коробка; 6 — промежуточный бак; 7 — распределительная коробка; 8 — промежуточный бак; 9 — центробежный сепаратор; 10 — циркуляционный бак; 11 — центробежный насос; 12 — дренажный насос; 13 — дренажный насос; 14 — сборник суммарного конденсата; 15 — сборник суммарного конденсата

тора 1, проходит пыльник 2, гидравлический клапан 3 и охлаждается в поверхностных холодильниках 4. Далее, пройдя центробежные смолоотделители 6, парогазы окончательно очищаются от жидких продуктов в пеннопленочном сепараторе 9, после чего газы направляются в топку для сжигания.

Переработка отходов методами пиролиза

Как уже упоминалось, энергохимическую переработку методом пиролиза можно проводить в ретортах Стаффорда, вертикальных циркуляционных ретортах, горизонтальных циркуляционных печах и других аппаратах, отличающихся малым расходом топлива и экономным использованием экзотермического тепла разложения древесины.

Пиролиз в ретортах Стаффорда

Упомянутые в главе 3 реторты Стаффорда работали в США на лесохимкомбинате Форда с использованием древесного угля и неконденсируемых газов в качестве топлива для получения пара и энергии. Когда в достаточно мощных паровых котлах в качестве топлива используется древесная щепа сухой древесины в количестве от 4 т и более в час, целесообразно, особенно при лиственных породах, организовать энергохимический комплекс на основе пиролиза щепы за счет тепла экзотермической реакции с дальнейшим эффективным сжиганием горючего угля в топке, например, с ограждающей решеткой.

Суммарный конденсат в этом случае улавливают при помощи простого поверхностного холодильника и перерабатывают его можно известными способами с извлечением кислоты, минуя стадию порошка.

Выход отстойной смолы, наиболее ценной для получения фенольных продуктов, в реторте Стаффорда составлял около 4—6% от абс. сухой древесины. Третья часть отстойной смолы представляла собой креозотовую фракцию. Выход растворимой смолы составлял 5—8% от абс. сухой древесины. Сравнительно небольшой выход смолы можно, по-видимому, объяснить крупными размерами щепы (50×100 мм).

При любом энергохимическом комплексе необходимо предварительно подсушивать щепу теплом отходящих дымовых газов. В случае применения реторт Стаффорда древесина должна быть доведена почти до абсолютно сухого состояния.

Пиролиз в вертикальных циркуляционных ретортах

Вертикальные циркуляционные реторты могут работать на хорошо высушенных отходах без затраты топлива и даже отдавать избыточное тепло в виде сбрасываемых неконденсируемых газов с теплотворной способностью от 1000 до 1700 кал/м³.

В зависимости от изменения температуры теплоносителя от 450 до 650°, на 1000 м³ дров реторта может отдавать от 100 000 до 350 000 кал тепла, что составляет 7—25% от теплотворной способности дров.

При большом количестве отходов и при небольшой потребности леспромпхоза в электроэнергии вертикальные циркуляционные реторты можно применять для энергохимического использования отходов с сохранением основной массы угля в качестве товарного продукта. При сжигании угля в топках котлов реторта может быть соединена с котлом в одно целое без нижней части реторты, так как охлаждать уголь в этом случае будет не нужно.

Улавливать ценные продукты из реторты будет сложнее, чем из реторт Стаффорда, но зато отходы не нужно сушить до абсолютно сухого состояния.

Переработка в непрерывной углевыжигательной печи

Перерабатывать отходы можно в углевыжигательной канальной непрерывнодействующей печи системы В. И. Козлова с погружкой измельченных лесосечных и других отходов в вагонетки. В связи с тем, что измельченных лесосечных отходов можно погрузить в вагонетки примерно в 2 раза меньше (по весу) по сравнению с дровами, периоды между передвижением вагонеток могут быть значительно сокращены. Для переугливания лесосечных отходов печь предлагали с двумя вариантами обогрева. Первый вариант с циркуляционным нагревом неконденсируемых газами, которые после конденсационной системы получают тепло в калорифере и несут его в камеру переугливания. В этом случае печь работает по схеме, которая была описана в главе 3 и по которой работают печи на углехимкомбинате. Неконденсируемые газы в этом варианте можно использовать в топках паросиловой установки, если уголь выпускается в качестве товарного продукта. В противном случае уголь может быть использован на топливо в котельной или газифицирован для применения в двигателях внутреннего сгорания.

По второму варианту в качестве теплоносителя в камеру переугливания вводят продукты сгорания газа, получаемого при газификации древесного угля в специальном газогенераторе. При этом схема работы печи приближается к схеме работы вертикальной циркуляционной реторты.

В табл. 11 показано, какая доля тепла от газифицируемой или пиролизуемой древесины используется для энергетических целей.

Обработка щепы путем предпиролиза

Описанный в главе 2 процесс предварительного пиролиза древесины в среде жидкого теплоносителя может быть использован для энергохимической переработки древесных отходов. При

Таблица 11
Использование древесины в энергетических целях
(на 100 кг древесины с влажностью 20%)

Метод использования	Количество		Теплотворная способность единицы в кал	Количество тепла	
	% от ас. сухой древесины	кг		в кал	в % от теплотворной способности древесины
Простое сжигание древесины	—	100	3400	340 000	100
Сжигание продуктов сухой перегонки:					
а) без расхода топлива:					
древесного угля	35	28	7000	196 000	57,6
неконденсируемых газов	20	16	2000	32 000	9,4
				228 000	67,0
б) с расходом топлива 20% от перерабатываемых дров					
древесного угля	35	22	7000	154 000	45,0
неконденсируемых газов	20	13	2000	26 000	7,6
				180 000	52,6
Газификация в прямом процессе:					
сжигание генераторного газа, м³	—	95	1500	142 500	41,9
сжигание генераторного газа, кг	—	112	—	—	—
в том числе:					
поступило воздуха	85	68	—	—	—
сгорело угля	35	28	—	—	—
образовалось газов	20	16	—	—	—
		112			
Газификация в топке-генераторе:					
сжигание 70% древесного угля	35	19,6	7000	137 200	40,3
сжигание швель-газа, м³	—	50	1600	80 000	23,5
сжигание швель-газа, кг	—	60	—	—	—
в том числе:					
неконденсируемых газов	—	16	—	—	—
сгорело 30% угля	—	8,4	—	—	—
поступило воздуха	—	35,6	—	—	—
		60,0		217 200	63,8

этом древесная щепа будет быстро высушиваться до абсолютно сухого состояния и одновременно отделяться концентрированная жижка в непрерывных шнековых аппаратах. После отдувки теп-

лоносителя сухую бурую древесину можно сразу сжигать под котлом. Таким образом, в этом процессе сырая древесина облагораживается как топливо благодаря удалению влаги и части кислородсодержащих соединений CO_2 и ее теплотворная способность повышается до 5000 кал/кг. Выход бурой древесины равен 80% от абс. сухой. При отгонке гигроскопической воды из древесины лиственных пород можно получить фурфурол, если древесину предварительно обработать минеральными или органическими кислотами в качестве катализатора. Как катализатор можно использовать также крепкую жижку от процесса предпиролиза, предварительно освобожденную от растворимой смолы и легкокипящих компонентов. При сжигании бурой древесины для энергетических целей используется 80% тепловой энергии древесины с учетом расхода топлива на предпиролиз в количестве 15% от переработанной древесины.

Пиролиз в транспортабельном энергохимическом агрегате по схеме двухстадийного пиролиза

Для энергохимической переработки измельченных в щепу древесных отходов и неликвидной древесины был предложен специально сконструированный транспортабельный агрегат, при разработке конструкции которого учитывались соображения, изложенные на стр. 39.

Основной пироэнергетический процесс был выбран с получением древесного угля, который является более дефицитным и нужным продуктом, чем древесный генераторный газ. Для получения наибольшей гаммы продуктов пиролиза, образующихся при низких и высоких температурах, процесс разложения ведется в две стадии. Сначала древесину подвергают предварительному пиролизу в среде жидкого теплоносителя (дизельное топливо) с температурой 275° и получают основную массу кислот, легкокипящих продуктов, входящих в так называемый древесный спирт, и смол. Образующуюся в результате предпиролиза бурую древесину (см. стр. 37) подвергают вторичному пиролизу при температуре 600—700° с твердым теплоносителем (древесный уголь) и получают светильный газ и жижку, содержащую отстойную смолу с большим выходом низкокипящих фенолов, дополнительное количество кислот и древесный уголь. Последний отличается низким содержанием летучих и повышенной активностью.

Получающиеся конденсаты перерабатывают на месте в товарные продукты и полуфабрикаты, что усложняет установку, но, с другой стороны, повышает ее экономическую эффективность. Кроме того, исчезает необходимость загружать железную дорогу перевозкой водных конденсатов, содержащих менее 50% ценных продуктов.

Первый опытный образец транспортабельного агрегата (рис. 31) состоял из частей периодического и непрерывного действия. Принципиальная схема процесса складывалась из следующих операций. Измельченные сырые древесные отходы подсушивались отходящими дымовыми газами в сушилке, после чего загружались в реторту и нагревались там в среде дизельного топлива до температуры 275°. При этом из древесины отгонялся дистиллят с ценными продуктами пиролиза. Полученную после первой стадии нагрева бурую древесину отделяли от дизельного топлива путем отгонки с водяным паром. Отогнанное и отделенное от щепы дизельное топливо возвращалось в процесс. Бурую древесину подвергали вторичному пиролизу при 600—700° в печной части, где получается смесь светильного газа и паров дистиллята, направляемая в переделочную часть для конденсации и грубой очистки газа. Тонкая очистка газа должна была производиться путем крекирования содержащихся в нем примесей. Отогнанную из ретортной и печной частей жижку намечалось перерабатывать в переделочной части в товарные продукты по обычной азеотропной схеме. Древесный уголь в виде горячего мелкого порошка собирается в циклоне и после смешивания с порошкообразным пеком выдавливается из шнек-пресса для получения брикетов или выпускается в виде порошкообразного угля.

При двухстадийном пиролизе в транспортабельном энергохимическом агрегате, по проектным данным, выход древесного угля с теплотворной способностью 8000 кал/кг равен 20% от абсолютно сухой древесины, а выход газов с теплотворной способностью 4000 кал/м³ равен 35% от абсолютно сухой древесины. Это дает возможность при сжигании только одних газов использовать для получения энергии 26% теплотворной способности древесины. Из этих газов можно получить 250 кВт электроэнергии в двигателе внутреннего сгорания. Суммарный конденсат из 1 пл. м³ переработанных отходов состоит из 100 кг крепкой жижки и 200 кг жижки от второй стадии пиролиза. Выход отстойной смолы 8—9% от абсолютно сухой древесины, содержание фенолов в ней равно 45—50%.

Глава 7

ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Получение уксусной кислоты из порошка в аппаратах периодического и непрерывного действия

Древесный порошок — это техническая уксуснокальциевая соль, содержащая примеси смол, остатки извести, воды и пр. Химически чистая уксуснокальциевая соль бывает в виде белых кристаллов дигидрата $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или моногидрата

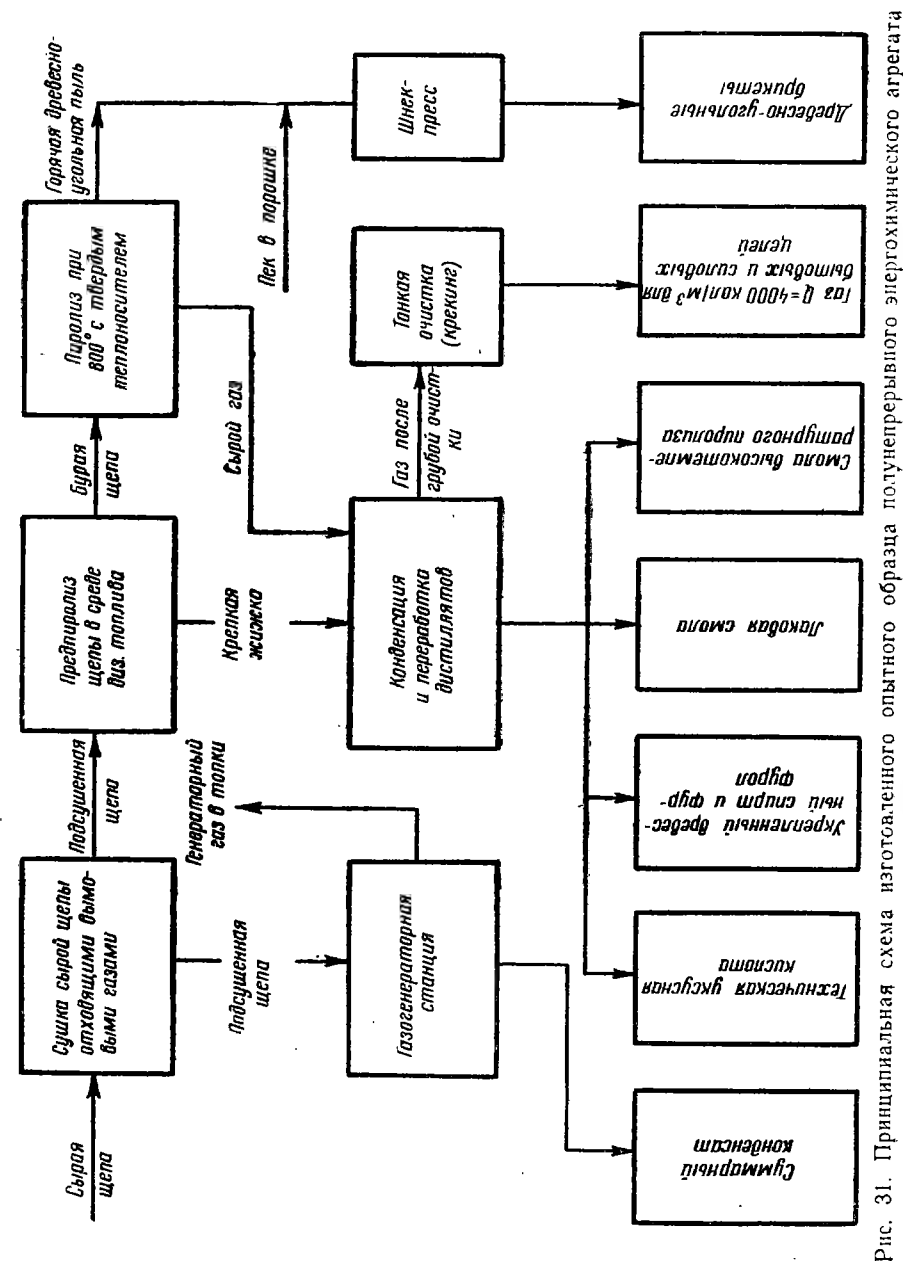


Рис. 31. Принципиальная схема изготовленного опытного образца непрерывного энергетического агрегата

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$. При $0 \div 20^\circ$ в 100 г холодной воды растворяется 43,6 г соли и при 100° — 34,3 г.

На заводах сухой перегонки в зависимости от способа переработки жижки получают несколько видов порошка, отличающихся содержанием уксуснокальциевой соли, воды, балласта и солей гомологов уксусной кислоты: 1) серый, получаемый из буковой или березовой древесины; 2) кустарный; 3) печной; 4) газогенераторный; 5) порошок, получаемый на смолоскипидарных установках; 6) черный порошок энергетической установки с топкой-генератором.

Состав порошка (табл. 12) зависит от породы перерабатываемой древесины, способа ее переработки и получения раствора уксуснокальциевой соли, а также сушки порошка. Так, в порошке, полученном из древесины хвойных пород, содержится больше гомологов уксусной кислоты, чем в порошке из лиственных пород. Кроме того, в первом есть соли смоляных кислот.

Повышенное содержание муравьиной кислоты в порошке зависит главным образом от температуры переугливания древесины.

Таблица 12

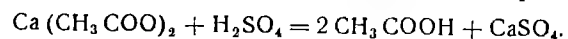
Состав уксуснокальциевого порошка (в %)

Вид порошка	Уксуснокальциевая соль	Муравьиная кислота	Вода	Органические примеси	Минеральные примеси	Избыток извести
Серый	75—80	0,5—0,8	3—8	8—9	5,8	2,1—4
Кустарный	62—68	0,8—1,5	5—14	12—20	4,9	1,2—4
Печной	61—70	0,8—2,8	6—14	15—18	9,0	1,5—2,5
Газогенераторный	65—68	1,6—4	7—11	15—25	5,8	2,2—3,4
Порошок со смолоскипидарных установок	45—65	2,8—5,0	5—14	19—35	—	4,2
Порошок энергетической установки с топкой-генератором	53	6,4	2—5	19—30	—	4,8

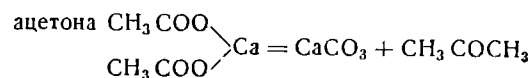
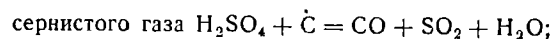
При сушке в условиях высокой температуры порошок разлагается и в нем увеличивается содержание кальция (CaCO_3). Присутствие воды в уксуснокальциевом порошке нежелательно, так как вода понижает крепость получаемой из порошка уксусной кислоты, а высокое содержание воды вызывает дополнительные расходы на перевозку порошка.

По содержанию уксуснокислого кальция и влаги порошок разделяют на два вида: серый I сорта с влажностью 6% и кре-

постью¹ 80%; II сорта влажностью 8%, крепостью 73%; и черный I сорта с влажностью 10% и крепостью 62% и II сорта с влажностью 12%, крепостью 57%. Получение уксусной кислоты из порошка основано на том, что уксусная кислота, являясь по сравнению с серной более слабой, вытесняется по следующей реакции (при постоянном перемешивании и нагревании):

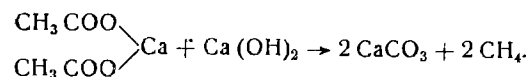


Для разложения порошка используют главным образом концентрированную серную кислоту — купоросное масло. Одновременно с основной реакцией проходят реакции разложения солей гомологов уксусной кислоты. Выделяющиеся кислоты отгоняются вместе с уксусной кислотой. В аппарате остается сероватый порошок — окшара, которая является отходом производства. При высокой температуре и плохом перемешивании реакционной массы могут проходить реакции образования:



и разрушения муравьиной кислоты
 $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}.$

Избыток извести в реакции реагирует с порошком, в результате образуется метан:



Состав уксусной кислоты-сырца зависит от качества порошка. Так, уксусная кислота-сырец, получаемая из газогенераторного порошка, имеет следующий состав: уксусной кислоты 55—56%, ее гомологов 9—12%, альдегидов и других органических примесей до 6%, воды 30%.

В окшаре остается гипс (55—65%), серная кислота (8—12%), уксусная кислота (0,5—8,5%), неразложившийся порошок (1—1,5%), смола (7—10%).

Для получения уксусной кислоты из уксуснокальциевой соли применяются аппараты периодического и непрерывного действия.

Реактор периодического действия (рис. 32) представляет собой стальной куб, снабженный паровой рубашкой. Куб загружают порошком через люк 3 в крышке куба, а окшару выгружают через люк 7 в стенке реактора. Реактор снабжен мощной мешалкой с нижними и боковыми ножами, очищающими грею-

¹ Крепость — содержание солей летучих органических кислот в высушенном порошке в пересчете на безводную уксуснокальциевую соль.

щие поверхности реактора от гипсовой пленки. В крышке реактора имеется патрубок для ввода рассчитанного количества купоросного масла из мерника 1 в стояк 4, через который парогазовая смесь отводится в змеевиковый холодильник 9. Дистиллят собирается в сборники 11, 12.

Реакция разложения порошка серной кислотой имеет экзотермический характер. При образовании 1 кг сернокислого кальция выделяется 175 кал тепла. Этого тепла вполне было бы достаточно, чтобы отогнать большую часть органических кислот, но толстый и густой слой массы в реакторе препятствует выделению кислот, поэтому для полной отгонки их требуется дополнительное количество тепла. Реакция разложения протекает в основном в течение 1—1,5 часа. Полная отгонка кислоты из массы

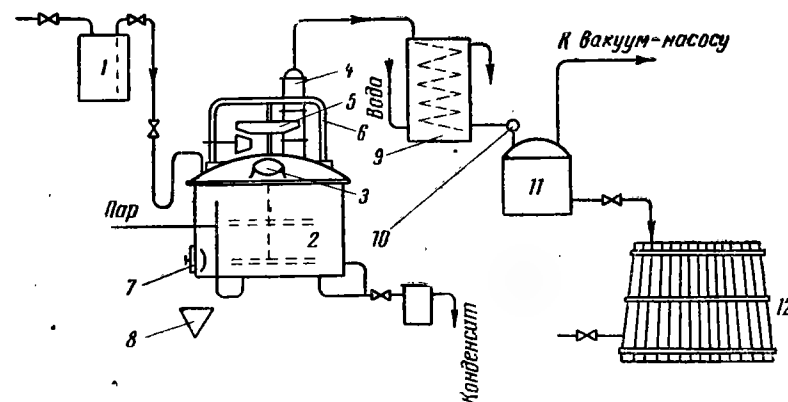


Рис. 32. Схема реактора периодического действия для разложения уксуснокислого порошка:

1 — мерник серной кислоты; 2 — чугунный реактор; 3 — загрузочный люк; 4 — стояк для отвода органических кислот; 5 — привод мешалки; 6 — опорная скоба; 7 — разгрузочный люк; 8 — бункер для окшары; 9 — змеевиковый холодильник; 10 — эпруvette; 11, 12 — сборники кислоты-сырца

проходит в течение 5—7 часов. По мере отгонки кислоты масса в реакторе густеет вследствие образования CaSO_4 , который при температурах 150—180° способен присоединять две молекулы воды на одну молекулу CaSO_4 с образованием сплошной массы. Если при этом в массе содержится слишком мало H_2SO_4 , которая препятствует такому присоединению воды, то происходит «замерзание» массы. В этот период требуется особенно хорошее перемешивание и избыток H_2SO_4 . Практически для разложения порошка берется избыток около 35—37% от расчетного количества.

Система работает под вакуумом 15—40 мм рт. ст., создаваемым паровым эжектором или вакуум-насосом.

Выход уксусной кислоты при разложении порошка купоросным маслом составляет 89—90% от теоретического. При пере-

работке газогенераторного порошка выход кислоты снижается до 80—82% в основном в связи с разрушением муравьиной кислоты. Производительность аппарата периодического действия по 60%-ному порошку 100—120 кг/час.

На одном из заводов работал непрерывнодействующий аппарат, представленный на рис. 33. Реактор — чугунная сигара оборудован внутри скребками для перемешивания массы и очистки стенок. Реакционная масса, медленно двигаясь вдоль аппарата, разлагается, и выделившаяся уксусная кислота успевает отогнаться. Опыт работы показал, что аппарат не обеспечивает получения необходимых технико-экономических показателей.

Предложен способ переработки порошка на сложные эфиры, минуя стадию получения уксусной кислоты. Он заключается в том, что при перемешивании в реактор загружают уксуснокаль-

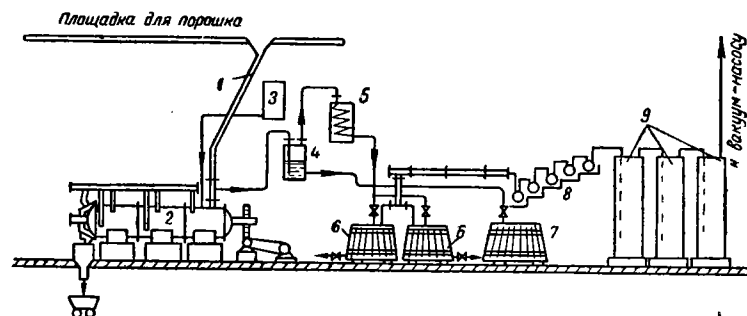


Рис. 33. Схема непрерывнодействующего реактора для разложения порошка:

1 — загрузочная труба; 2 — реактор; 3 — мерник серной кислоты; 4 — пылеуловитель; 5 — конденсатор; 6 — вакуум-приемники для кислоты-сырца; 7 — отстойник для черной кислоты; 8 — абсорберы; 9 — нейтрализаторы

циевый порошок и 90%-ный бутиловый спирт с избытком в 10%. Затем дается 75%-ная серная кислота с избытком в 15% против теоретически необходимого количества для разложения ацетата кальция. После работы куба «на себя» до 130° в парах отбирают этерификат, который разделяется в флорентине на два слоя: верхний — эфирный и нижний — водный, которые ректифицируются отдельно.

Гипс из куба-реактора выгружают. Выход бутилацетата из 100 кг 100%-ного кустарного порошка достигает 133 кг.

Ректификация и очистка уксусной кислоты-сырца

Сырая уксусная кислота, полученная из уксуснокальциевого порошка, содержит много различных примесей. Очищают и укрепляют ее на ректификационных аппаратах периодического или непрерывного действия.

Для получения крепкой кислоты по непрерывному способу применяют двух- или трехколонные аппараты (рис. 34). Кислота-сырец из бачка 1 постоянного уровня через подогреватель 2 поступает в середину колонны 3, имеющую 50 тарелок. Из верхней части колонны через дефлегматор 5, конденсатор 6 в сбор-

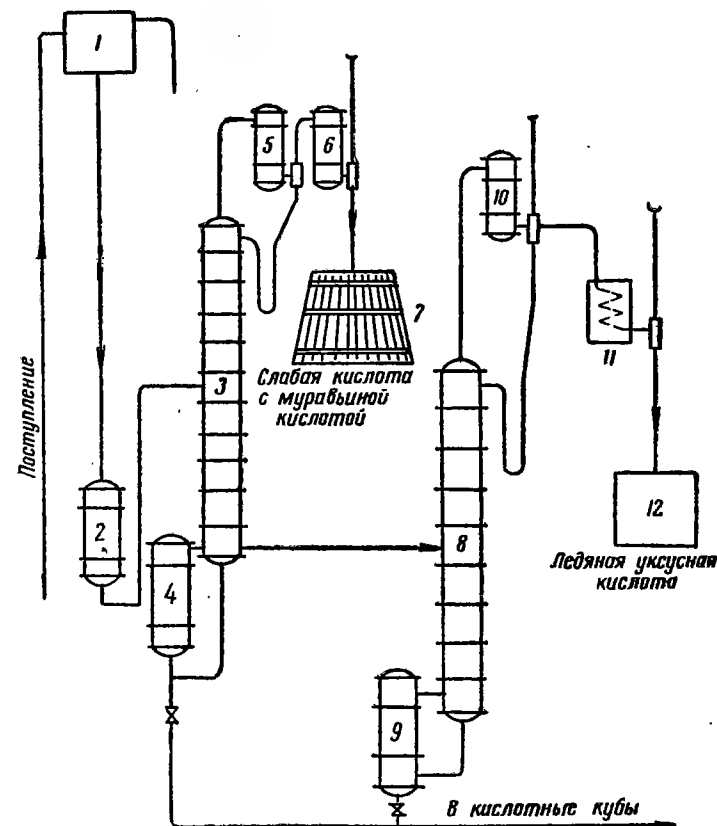


Рис. 34. Непрерывнодействующий аппарат для ректификации уксусной кислоты:

1 — бачок постоянного уровня; 2 — подогреватель; 3 — ректификационная колонна; 4 — испаритель; 5 — дефлегматор; 6 — конденсатор; 7 — сборник слабой кислоты; 8 — ректификационная колонна; 9 — испаритель; 10 — дефлегматор; 11 — холодильник; 12 — сборник ледяной уксусной кислоты

ник 7 отбирается погон уксусной и муравьиной кислот, который разгоняется с получением технической кислоты. Пары крепкой кислоты из нижней части колонны 3 отводятся в середину второй колонны 8. Пары ледяной уксусной кислоты уходят из верхней части ректификационной колонны в дефлегматор 10, часть флегмы возвращается в колонну, а основная часть кислоты через холодильник 11 поступает в сборник 12. Из испарителей 4 и 9

кубовые остатки периодически спускают на разгонку для получения из них высших гомологов уксусной кислоты.

Такая схема переработки кислоты вызвана необходимостью отделения кислоты от воды, образующей с гомологами постоянно кипящие смеси, и дальнейшей отгонкой уксусной кислоты от гомологов.

Потери кислоты на непрерывнодействующих аппаратах составляют 2% вместо 3—6% при разгонке сырца в периодически действующих аппаратах (ПДА).

Химическая очистка технической уксусной кислоты

Для получения чистых сортов уксусную кислоту — сырец ледяной или пищевой кислоты — обрабатывают перманганатом калия, который разрушает окисляемые примеси, оставшиеся в уксусной кислоте после ректификации (смолистые вещества, альдегиды, кетоны и частично муравьиную кислоту). При высокой температуре перманганат разрушает и уксусную кислоту, поэтому процесс окисления ведут при 50—56° и малой дозировке перманганата (1—2% от сырья).

Аппарат для очистки уксусной кислоты состоит из футерованного кислотоупорными плитками чугуна куба и ректификационной колонны с серебряным холодильником, так как присутствие в пищевой кислоте уксуснокислых солей меди недопустимо.

При разгонке кислоты отбирают фракции: первую — головную, желтого цвета, с большим содержанием муравьиной кислоты (до температуры 116°); вторую — пищевую кислоту, бесцветную, с небольшим содержанием муравьиной кислоты (отгоняется при 116°); и третью — ледяную кислоту при 116—118°. Остатки из куба отгоняются, минуя колонну, через холодильник. Давление греющего пара 5—10 атм. Оборачивание куба 30—40 часов.

Очистить уксусную кислоту можно батарейным способом, по которому уксусная кислота последовательно протекает через емкости, наполненные кристаллами окислителя. Расход перманганата при этом 1% от сырья.

От окисляемых веществ уксусную кислоту можно очистить концентрированной серной кислотой в паровой фазе (рис. 35). Куб, оборудованный барботером, заполняют смесью, состоящей из 35—40 частей серной кислоты, 45—50 частей крепкой уксусной кислоты и 10—15 частей воды. Через эту смесь барботируют перегретые до 135—140° пары крепкой уксусной кислоты. Примеси разрушаются и затем отделяются от уксусной кислоты в ректификационной колонне 5. Кислота уходит из верхней части колонны, охлаждается и поступает на разлив.

Эффективность очистки зависит от количества серной кислоты в смеси. Однако это количество должно быть оптимальным,

так как в процессе очистки серная кислота может увлекаться в колонну.

Способ получения уксусной кислоты путем связывания ее в слабых растворах в уксуснокальциевую соль имеет низкий выход кислоты в результате больших потерь при улавливании кислоты, переработке порошка и ректификации кислоты-сырца. Лесохимическая уксусная кислота, вырабатываемая из уксуснокальциевого порошка, обходится дороже уксусной кислоты, по-

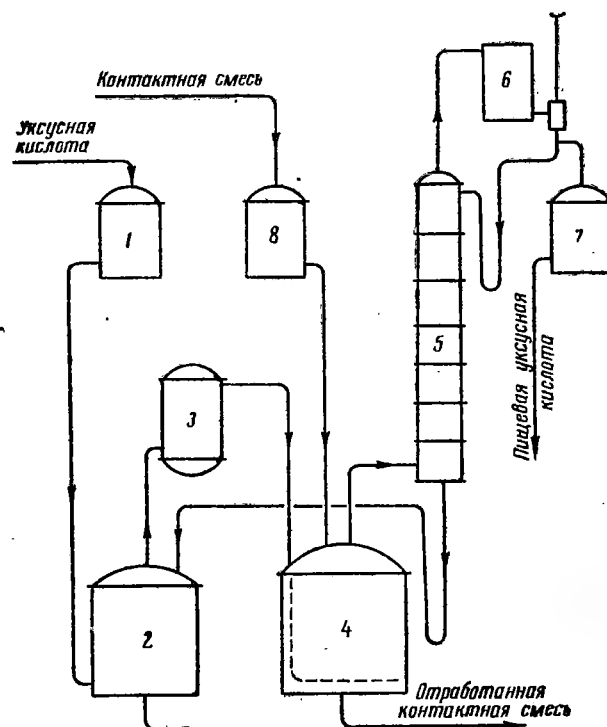


Рис. 35. Схема непрерывнодействующего аппарата для очистки уксусной кислоты:

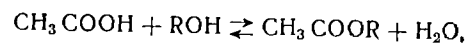
1 — напорный бак уксусной кислоты; 2 — куб-испаритель; 3 — перегреватель; 4 — контактный аппарат; 5 — ректификационная колонна; 6 — серебряный конденсатор; 7 — приемник пищевой уксусной кислоты; 8 — напорный бак для контактной смеси

лучаемой экстракционным или азеотропным способами. Но производство порошковой уксусной кислоты пока сохранится, поскольку этот метод не требует высоких капитальных вложений и потому применим еще для небольших предприятий сухой перегонки дерева. В процессе газификации и в углевыжигательных печах при извлечении кислот из сильно разбавленных парогазов порошковый способ улавливания кислоты является пока неизбежным.

Производство ацетатных растворителей

Сырьем для производства ацетатных растворителей являются уксусная кислота и спирты алифатического (жирного) ряда: метиловый, этиловый, бутиловый и т. д.

Растворители — это сложные эфиры, образующиеся по схеме



где R — радикал спирта.

Скорость реакции этерификации максимальна в начальный период, но по мере образования эфира снижается. Это происходит в результате омыления эфира водой. В тот момент, когда образовавшиеся компоненты и компоненты, вступившие в реакцию, эквивалентно равны, наступает химическое равновесие. При этом скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. По закону действующих масс такое соотношение выражается уравнением

$$K = \frac{C_{\text{эф}} C_{\text{в}}}{C_{\text{к}} C_{\text{сп}}},$$

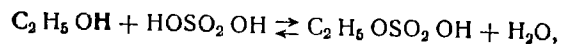
где:

K — константа равновесия;
 $C_{\text{эф}}$, $C_{\text{в}}$, $C_{\text{к}}$, $C_{\text{сп}}$ — соответственно концентрации эфира, воды, кислоты, спирта, выраженные в молях вещества.

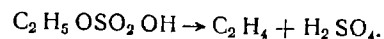
В качестве катализатора при этерификации применяется концентрированная серная кислота, которая ускоряет наступление состояния равновесия. При этом возможно, не повышая давления и температуры процесса, получить максимальное по реакции количество продуктов.

Для увеличения выхода эфира и сохранения скорости прямой реакции рекомендуется либо пользоваться избыточным количеством одного из компонентов, либо удалять воду и отгонять эфир по мере его образования.

В процессе этерификации, кроме основной реакции, могут протекать побочные, вызванные действием катализатора и температуры. Например, может образоваться серновинная кислота



которая при нагревании разлагается с образованием этилена:



Уксусная кислота и спирты содержат некоторое количество их гомологов, поэтому при этерификации образуются эфиры типа этилформиат, этилпропионат, этилбутират, бутилформиат, этилвалерианат, бутилпропионат, пропилпропионат и др. Эти эфиры являются примесями к основному продукту. Некоторые из них

выделяют из кубового остатка после ректификации и применяют в промышленности.

Особенно вредной примесью является этилформиат, способный легко гидролизаться в присутствии небольших количеств воды. При этом образуется муравьиная кислота, которая, в свою очередь, является хорошим катализатором для гидролиза эфира-продукта. Наличие свободной кислоты и воды в эфире вызывает, таким образом, закисание эфира. Особенно быстро закисает эфир, полученный из порошковой кислоты.

Получение этилацетата

Для производства этилацетата применяется 55—58%-ная техническая уксусная кислота и этиловый спирт. Эфир получают периодическим и непрерывным способами. Однако периодическая этерификация не обеспечивает постоянства состава эфира, требует больших затрат тепла при низкой производительности оборудования. Поэтому на большинстве крупных лесохимических заводов процессы этерификации и процессы, связанные с обработкой эфира и переработкой эфироводы, переведены на непрерывные.

На рис. 36 показана схема непрерывного процесса получения этилацетата. Чугунный куб 1, футерованный кислотоупорной плиткой, загружается наполовину смесью уксусной кислоты и частью от необходимого по расчету этилового спирта. В куб добавляется концентрированная серная кислота (2% от количества загруженной уксусной кислоты).

После разогрева куба и установления в верхней части ректификационной колонны 2 постоянной температуры начинают в куб через барботер подавать подогретую этерификационную смесь, состоящую из эквимольных количеств уксусной кислоты и этилового спирта. Одновременно отбирают этилацетат-сырец. При этом в колонну отгоняется смесь эфира, воды, спирта и кислоты. В колонне дополнительно этерифицируются спирт и кислота, в результате чего кислотность эфира на выходе из колонны значительно снижается. Для предотвращения обратной реакции (омыление эфира) в флорентину 5 из системы отводится вода в виде азеотропной смеси с этилацетатом. Отстоявшийся во флорентине эфирный слой частично идет на флегму, другая часть эфира-сырца собирается в сборнике 11.

Воду с содержанием 8% этилацетата и до 2,5% этилового спирта направляют на регенерацию.

Контроль за качеством отбираемого эфира производится по всплываемости его с водой. При этом эфир и вода смешиваются в соотношениях 1:1. Всплываемость должна быть не ниже 88%; допускаемая кислотность эфира-сырца не более 0,2%.

При накоплении в кубе смолистых остатков аппарат останавливают на чистку. Предварительно связывают непрореагировав-

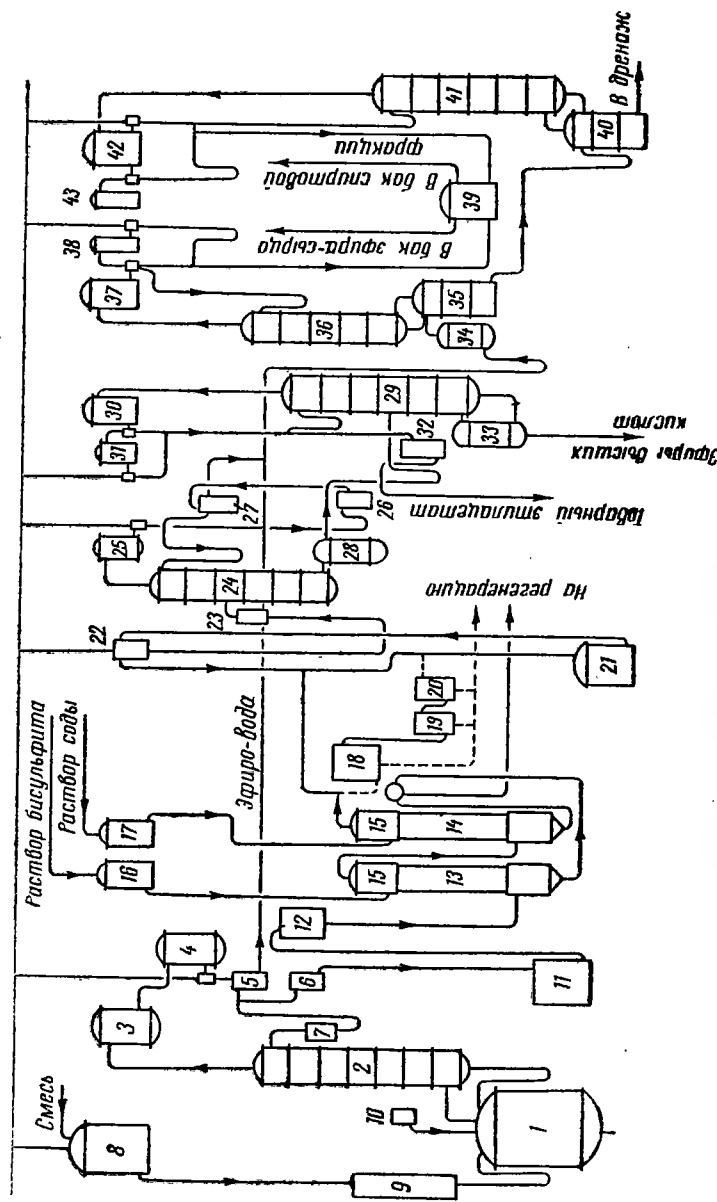


Рис. 36. Техническая схема получения этилацетата:

1 — куб-этерификатор; 2 — ректификационная колонна; 3 — дефлегматор; 4, 6 — холодильники; 5 — флорентина; 7 — подогреватель флегмы; 8 — мерник питательной смеси; 9 — подогреватель смеси; 10 — сборник этилацетата-сырца; 11 — сборник этилацетата-сырца; 12 — напорный бак этилацетата-сырца; 13 — бисульфитная колонна; 14 — соловая колонна; 15 — флорентина; 16, 17 — напорные баки для растворов бисульфита и соды; 18, 19, 20 — емкости с поваренной солью и хлористым кальцием; 21 — сборник сухого эфира; 22 — бачок постоянного уровня; 23 — подогреватель; 24 — ректификационная колонна для отбора товарной фракции; 25 — дефлегматор; 26 — холодильник; 27 — флорентина; 28 — испаритель; 29 — ректификационная колонна товарного эфира; 30 — дефлегматор; 31 — конденсатор; 32 — холодильник; 33 — испаритель; 34 — ректификационная колонна; 35 — дефлегматор; 36 — дефлегматор; 37 — дефлегматор; 38 — дефлегматор; 39 — конденсатор; 40 — испаряющая спиртовая колонна; 41 — ректификационная колонна; 42 — дефлегматор; 43 — де

ции вести непрерывно. При этом сокращается время пребывания эфира в нагретой среде эфироводы. Аппарат регенерации эфироводы состоит из двух колонн. Из первой этилацетатной колонны 36 отбирают эфир-сырец, который возвращается на сушку. Из второй колонны 41 отгоняют спиртовую фракцию, которую направляют вновь в процесс этерификации.

По ГОСТ 1981 — 54 товарный этилацетат выпускают двух сортов: I сорт — концентрация эфира 97%, II сорт — 90%. Допустимая кислотность эфира 0,01%. Для получения 1 т 90%-ного этилацетата расходуется 655 кг 100%-ной уксусной кислоты и 75,5 дкл этилового спирта.

Эфиры высших кислот, полученные после ректификации эфира, применяют для производства смешанного растворителя АКР. К ним может быть добавлена и головная фракция.

Производство бутилацетата

Сырьем для получения бутилацетата являются уксусная кислота лесохимического или синтетического происхождения и бутиловый спирт — отход производства синтетического каучука.

Обычно этерификацию бутанола производят в ПДА в присутствии катализатора — серной кислоты (рис. 37). В куб 1 помещают смесь уксусной кислоты и 50—60% необходимого по расчету бутанола. В качестве катализатора прибавляется 2% концентрированной серной кислоты. После разогрева системы и приведения ее в состояние равновесия (колонна в этот период работает на себя) начинают отгон фракций, одновременно добавляя в куб остальное количество спирта. До температуры 102° отбирается бутиловая вода с содержанием до 3—4% бутанола. Эта фракция идет на регенерацию спирта. Далее, при температуре 102—116° отгоняют легкокипящие эфиры, которые возвращаются в процесс при следующей операции. Бутилацетат-сырец отгоняют при 118—135°. Оставшийся кубовый остаток содержит эфиры высших гомологов уксусной кислоты и примеси бутилового спирта.

Описанная этерификация в кубе имеет ряд недостатков, связанных с присутствием серной кислоты: осмоление непредельных соединений, разложение серной кислоты до сернистого ангидрида. Кроме того, в процессе этерификации образуется простой нормальный бутиловый эфир. Он дает азеотропную смесь с бутилацетатом, что затрудняет очистку бутилацетата от него ректификацией.

На одном из лесохимических заводов разработан непрерывный способ этерификации в паровой фазе. В качестве катализатора применяли активированный уголь, пропитанный фосфорной кислотой.

Технологическая схема паровозного получения бутилацетата показана на рис. 38.

Уксусная кислота из напорного бака 1 поступает на восьмую снизу тарелку ректификационной колонны 2. Опускаясь навстречу парам эфира, выходящего из контактного аппарата, кислота азеотропно укрепляется бутилацетатом до концентрации 80—85%, после чего поступает в куб-испаритель 3. Оттуда пары

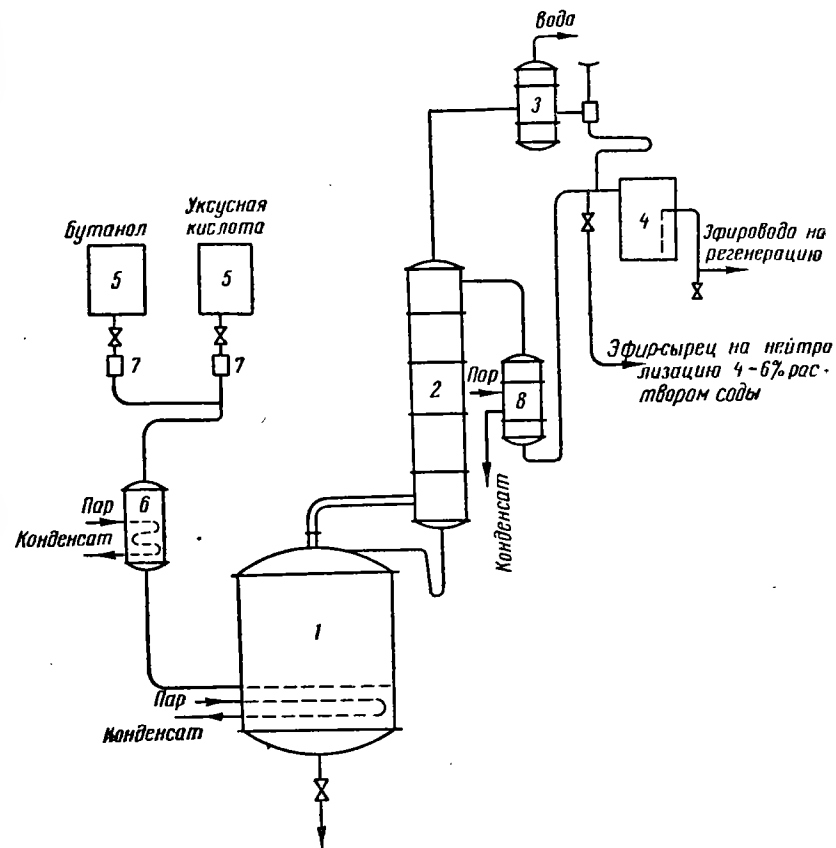


Рис. 37. Производство бутилацетата непрерывным способом:

1 — куб-этерификатор; 2 — ректификационная колонна; 3 — конденсатор-дефлегматор; 4 — флорентина; 5 — баки с кислотой и спиртом; 6 — подогреватель; 7 — измеритель скорости; 8 — подогреватель

кислоты с температурой 110° направляются в перегреватель 6, в который подается в эквимолярном количестве к уксусной кислоте, нагретый до температуры кипения в подогревателе 5, бутиловый спирт. Смесь перегретых паров кислоты и спирта при температуре 140° направляется в контактный аппарат 7 и проходит через слой катализатора. Пары образовавшегося бутилаце-

тата и воды, непрореагировавшего бутанола и избыточной уксусной кислоты поступают в нижнюю часть ректификационной колонны. Эфир-сырец азеотропно отгоняет воду из поступающей в колонну уксусной кислоты и уходит из верхней части колонны через дефлегматор 8 в флорентину 9. Часть эфира-сырца направляют на дополнительное охлаждение и дальнейшую переработку. Другую часть возвращают в виде флегмы в систему. Отделенная от эфира вода из флорентины поступает на регенерацию. В случае, если в системе мало воды, на флегму подается эфировода. Бутилацетат-сырец, полученный таким образом, не содержит дибутилового эфира, смолистых веществ. Однако эфир загрязнен веществами альдегидного характера, типа глиоксаля $O=CH-CH=O$, содержит 0,03—0,05% непрореагировавшей уксусной кислоты и сернистые соединения. Поэтому бутилацетат-сырец подвергают очистке.

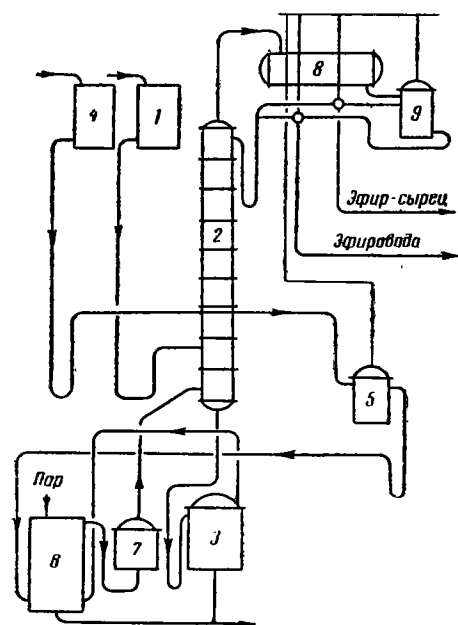


Рис. 38. Технологическая схема установки для парового получения бутилацетата:

1 — напорный бак для уксусной кислоты; 2 — ректификационная колонна; 3 — куб-испаритель; 4 — напорный бак для бутилового спирта; 5 — подогреватель бутанола; 6 — перегреватель; 7 — контактный аппарат; 8 — дефлегматор; 9 — флорентина

Для отделения альдегидов бутилацетат обрабатывают раствором бисульфита натрия. При этом перемешивают бисульфит и эфир при помощи насосов. Таким же способом отмывают водой сернистые соединения, нейтрализуют эфир-сырец растворами кальциниро-

ванной соды и опять промывают водой.

Промывные воды и эфироводу из флорентины перерабатывают на ПДА. В процессе регенерации отбирают и возвращают на этерификацию эфирспиртовую фракцию.

Обесцвеченный и нейтрализованный эфир сушат азеотропным способом, основанным на свойстве бутилацетата отгоняться со значительным содержанием воды.

Высушенный эфир поступает на ректификацию в ПДА. При разгонке вначале отбирают фракцию с большим содержанием воды. После отстаивания ее в флорентине всплывной слой, со-

стоящий из эфира и бутанола, возвращают на колонну, а водный слой идет на регенерацию. До температуры 116—118° отгоняется непрореагировавшая уксусная кислота, бутанол и легколетучие эфиры. Эту фракцию можно использовать для производства товарного эфира и отобрать бутилформиат. При температуре 118—120° отгоняют нестандартный бутилацетат и далее, при температурах 120—135°, отбирают товарный продукт с содержанием эфира 90% и кислотностью не более 0,01%. После проведения трех операций кубовый остаток разгоняют под вакуумом для получения сложных эфиров.

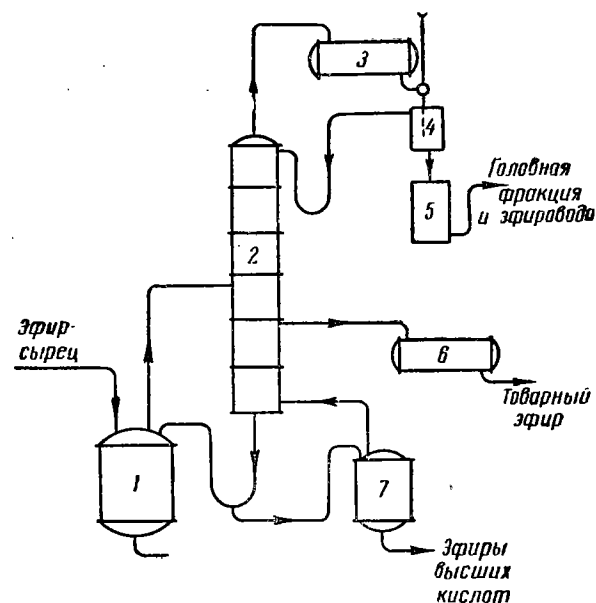


Рис. 39. Одноколонный НДА для разгонки бутилацетата-сырца:

1 — куб-испаритель; 2 — ректификационная колонна; 3 — конденсатор; 4 — флорентина; 5 — холодильник головной фракции; 6 — конденсатор-холодильник; 7 — куб-кипятильник

Азеотропная сушка и ректификация эфира может быть осуществлена на одноколонном НДА (рис. 39). Бутилацетат-сырец непрерывно подается в куб-испаритель 1, откуда образовавшиеся пары эфира-сырца поступают на 16-ю тарелку ректификационной колонны 2. В верхней части колонны, при температуре 105—110°, отбирается тройная азеотропная смесь (бутилацетат — вода — бутанол), которая, охлаждаясь в конденсаторе 3, стекает в флорентину 4. Часть отстоявшегося эфира возвращается в колонну в виде флегмы, остальная часть вместе

с эфировой направляется на регенерацию. С 7-й тарелки снизу колонны в паровой фазе отбирается через конденсатор 6 товарный бутилацетат. Фракцию эфиров высших кислот периодически отводят из кипятильника 7.

Для получения 1 т 90%-ного бутилацетата необходимо израсходовать 520—525 кг 100%-ной уксусной кислоты, 75 дка бутанола, 30 кг соды и 1—2 кг бисульфита.

В настоящее время большое значение придается выделению эфиров высших кислот из кубового остатка. Так, разгонкой под вакуумом, с дальнейшей переэтерификацией в уксусной среде получают концентрированную пропионовую кислоту. Таким же способом можно получать масляную и валериановую кислоты. Кроме того, эфиры высших гомологов уксусной кислоты обладают ценными свойствами как растворители. Лаковые пленки, полученные на их основе, прочны, влагоустойчивы и долго сохраняют светлую окраску.

Производство формалина

Формалином называется бесцветный водный раствор формальдегида, обладающий резким запахом. Удельный вес формалина 1,0887—1,0954. В формалине содержится 33—40% формальдегида и 2—12% метанола.

Сырьем для производства формалина является метиловый спирт лесохимического, синтетического, гидролизного, либо сульфитного происхождения. Метанол не должен содержать соединений серы, пентакарбонила железа, непредельных соединений, снижающих активность катализатора. Количество альдегидов и кетонов не должно превышать для синтетического спирта 0,08%, а для лесохимического 0,02%.

Метиловый спирт в пробе с серной кислотой должен давать желтую окраску.

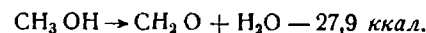
В формалине содержится небольшое количество органических кислот (0,05%), эфиров, солей металлов, образующихся при коррозии аппаратуры, и минеральных солей, попавших в формалин с водой для растворения формальдегида.

При хранении на холоде и при небольшом количестве метилового спирта из формалина выпадает белый хлопьевидный осадок — параформ, продукт полимеризации формальдегида, состоящий из соединений типа $(\text{CH}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и труднорастворимого оксиметилена.

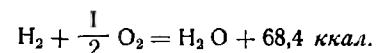
Чем выше концентрация CH_2O в растворе, тем быстрее выпадает из него параформ. Полимеризация формальдегида усиливается в кислой среде и в присутствии окислов меди и железа.

Для предупреждения полимеризации в 40%-ный товарный формалин добавляют метиловый спирт в количестве 6—8% (объемных) летом и 10—14% — зимой.

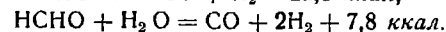
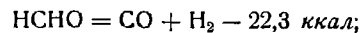
Процесс превращения метилового спирта в формальдегид, иначе называемый конверсией (дегидрирование), происходит в присутствии кислорода воздуха и серебряного катализатора по реакции



Реакция образования формальдегида обратима и поэтому водород из равновесной системы уделяется вследствие окисления кислородом воздуха:



При наличии большого количества тепла проходят побочные реакции



Избыток водорода в присутствии железа восстанавливает метанол в метан:



Получение формалина (рис. 40) начинается с образования спиртовоздушной смеси, которая далее подвергается каталитическому воздействию для получения формальдегида. Метиловый спирт подают из напорного бака 1 через подогреватель 2 в испаритель 3, заполняя его на высоту 200—350 мм. В нижнюю часть испарителя при помощи вакуума засасывается воздух, очищенный от пыли щелочным раствором метанола в очистителе. Воздух, барботируя через слой подогретого метанола, насыщается парами спирта, образуя спиртовоздушную смесь. Смесь на тарелках испарителя очищается от высококипящих примесей метанола (воды и кетонов), которые периодически выводятся из системы и используются для приготовления раствора, применяемого для очистки воздуха.

Дозировка воздуха и метилового спирта при образовании спиртовоздушной смеси является важной операцией, которая регулируется температурой. Чем выше температура в испарителе, тем больше в смеси паров метанола, и наоборот. Практически это соотношение $\text{O}_2 : \text{CH}_3\text{OH}$ составляет 0,17—0,3 л/г (1 л кислорода воздуха на 1 г метанола). Избыток воздуха ведет к снижению выхода формалина и повышению его кислотности ввиду образования кислоты по реакции $\text{CH}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{HCOOH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

Система работает под вакуумом и практически температура на выходе из испарителя 43—48°. Спиртовоздушная смесь увлекает из испарителя часть метанола в виде тумана.

В таком виде метанол ухудшает условия получения формальдегида, понижая температуру контактирования, загрязняя выделяющимся углеродом катализатор. Для устранения этого смесь сушат в перегревателе 4 при 65—85°.

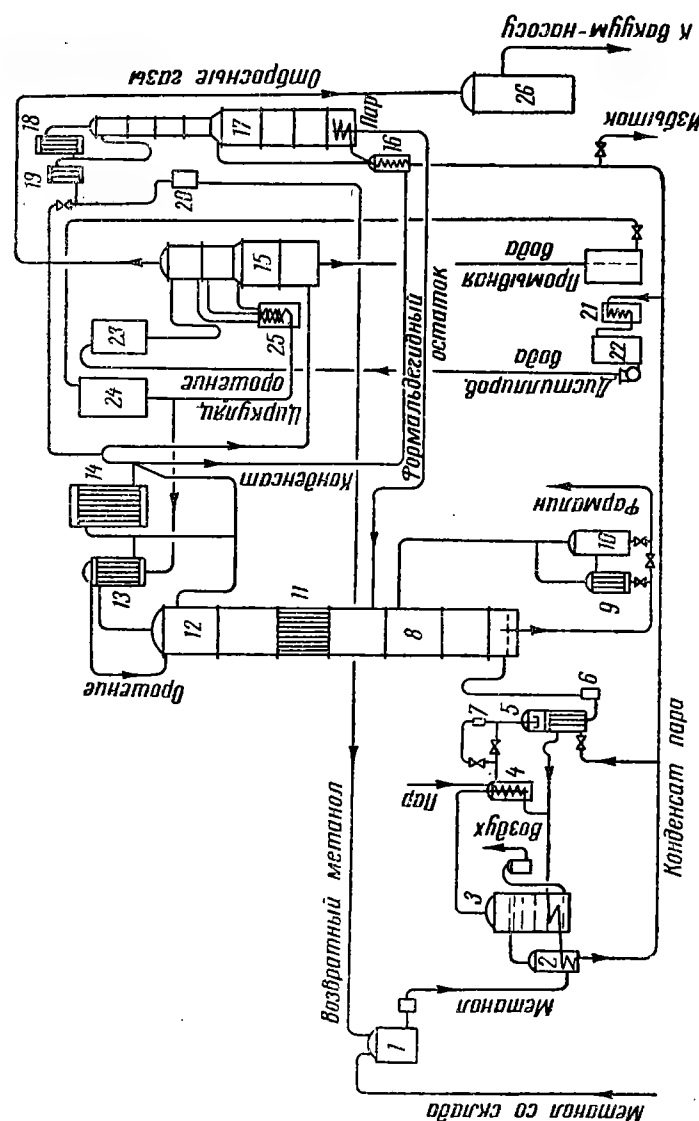


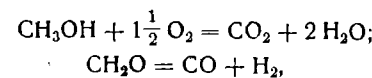
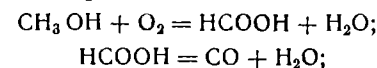
Рис. 40. Схема производства формалина:

1 — напорный бак; 2 — подогреватель; 3 — спиргониспаритель; 4 — перегреватель; 5 — контактный аппарат; 6 — сепаратор; 7 — запа-льник; 8 — колонна; 9 — холодильник; 10 — вакуум-приемник; 11 — обратный холодильник; 12 — верх погло- тительной колонны; 13 — дефлегматор-абсорбер; 14 — холодильник; 15 — промывная колонна; 16 — теплообменник; 17 — рек- тификационная колонна; 18 — дефлегматор; 19 — холодильник; 20 — мерник; 21 — мерник; 22 — холодильник; 23 — сборник; 24 — ресивер; 25 — бак; 26 — ресивер

Конверсия метанола в формальдегид происходит в присутствии катализатора в контактном аппарате 5. В качестве катализатора применяется химически чистое серебро. Наиболее активной частью катализатора являются его грани. Можно применять катализатор в виде стружки, частой сетки, кристаллов. В настоящее время применяется катализатор в виде осажденного серебра из мельчайших частиц на инертном веществе — пемзе.

Для процесса конверсии (дегидрирование) важен выбор конструкции контактного аппарата, который должен обеспечить мягкие температурные условия с минимумом побочных реакций.

Нормальные условия контактирования протекают при составе спиртовоздушной смеси 0,21—0,24 л/г. Оптимальная нагрузка на катализатор 125—170 г/см² (1 г метанола в час на 1 см² поперечного сечения контактной массы). Чем больше кислорода содержится в смеси, тем полнее конверсия метанола в формальдегид. При этом величина конверсии возрастает от 55—60 до 71%. Такая величина показывает на более полное превращение (конверсию) метилового спирта в формальдегид. Но избыток воздуха повышает температуру процесса, которая вызывает следующие побочные реакции:



а также сплавление катализатора. Потери метанола возрастают с обычных 6—8% до 25—30%. Иногда для уменьшения потерь при конверсии до 71% применяют присадку пара. Это делают для быстрого отвода избыточного тепла реакций из контактного аппарата. При этом расход метанола на побочные реакции уменьшается и потери его не превышают 11%.

Из контактного аппарата реакционная смесь со следующим составом: формальдегид 25%, метиловый спирт и прочие органические вещества 14—16%, реакционная вода 12—13%, инертные газы 44—46% очищается от пыли, сажи и смолистых веществ в сепараторе-ловушке 6, предварительно охладившись в трубчатом теплообменнике, смонтированном вместе с контактным аппаратом. Быстрое охлаждение реакционной смеси до температуры 110—120° конденсатом пара способствует прекращению побочных реакций. При этом получается пар низкого давления, используемый в испарителе 3 для подогрева метанола. Далее реакционная смесь через барботер поступает в поглотительно-разделительную колонну 8. Снизу колонны через холодильник 9 в вакуум-приемник 10 отбирают готовый формалин. Колонна орошается конденсатом из дефлегматора 13, поглотительной колонны, обратного холодильника 11, остатками от переработки конденсата из ректификационной колонны 17

и избытком метанола из промывной колонны 15. Сверху поглотительной колонны через дефлегматор и холодильник 11 отбирается метанол с содержанием формальдегида 5—8%. Далее метанол поступает в ректификационную колонну 17, формальдегидный остаток из нее, как было показано выше, направляется на орошение колонны 8 (в нем содержится до 10% метанола), а метанол крепостью 98—99% (объемных) и содержанием формальдегида 0,05—0,3% возвращается через дефлегматор 18, холодильник 19 и мерник 20 в напорный бак 1 исходного метанола.

Несконденсированные газы из конденсационной системы поглотительной колонны 8 направляются на промывку в нижнюю часть промывной колонны 15.

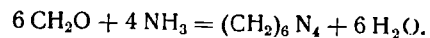
Колонна орошается конденсатором пара из холодильника 21 через бачок 23. Часть раствора метанола насосом подается снизу колонны через сборник 24 и холодильник 25 в середину этой же колонны. Другая часть с содержанием 6—8% CH_3OH и 0,3—0,6% CH_2O направляется на орошение верхней части поглотительной колонны 12. Для полного выделения метанола газы направляются в конденсатор-абсорбер, работающий при подаче небольшого количества острого пара. Работая засасываются в скруббер, который орошается конденсатом водяного пара (в схеме они не показаны). Дистиллят из абсорбера вместе с водой из скруббера поступает на орошение промывной колонны. Промытые газы выбрасываются через ресивер 26 вакуум-насосом в атмосферу.

Теоретический выход 40%-ного формалина из 1 т метанола, с учетом в нем 9% метилового спирта, составляет 2,08 т. Практически, вследствие потерь выход 40%-ного формалина составляет 82—87% от теоретического или 1,7—1,9 т/т.

Расходные нормы на 1 т формалина: серебра 0,38—0,4 г, метанола 0,55—0,59 т. Схема работает под вакуумом 140—160 мм рт. ст. Давление греющего пара — 6 атм.

Производство уротропина

Уротропин (гексаметилентетрамин) был открыт Бутлеровым в 1860 г. Образуется уротропин при взаимодействии шести молекул формальдегида с четырьмя молекулами аммиака по равенству



Реакция сопровождается выделением большого количества тепла, которое способствует осмолению (конденсация) уротропина. Уротропин представляет собой белый горючий порошок, хорошо растворяется в холодной воде, возгоняется в вакууме почти без разложения. Уротропин обладает высокой реакционной способностью и образует множество солей.

Потребителями уротропина являются сельское хозяйство, пищевая промышленность для консервирования пищевых продуктов (например, икры), производства синтетических смол и др. Так, при конденсации его с фенолами получаются твердые плавкие смолы, а добавка его к фенолформальдегидным смолам ускоряет их затвердевание. В технике существует газофазный и жидкофазный способ получения уротропина.

Схема жидкофазного способа показана на рис. 41: 40—45%-ный формалин из сборника 1 самотеком поступает в реактор 3. Реактор оборудован выносным холодильником 4 и мешалкой. Внутри реактора также имеется теплообменник змеевиком.

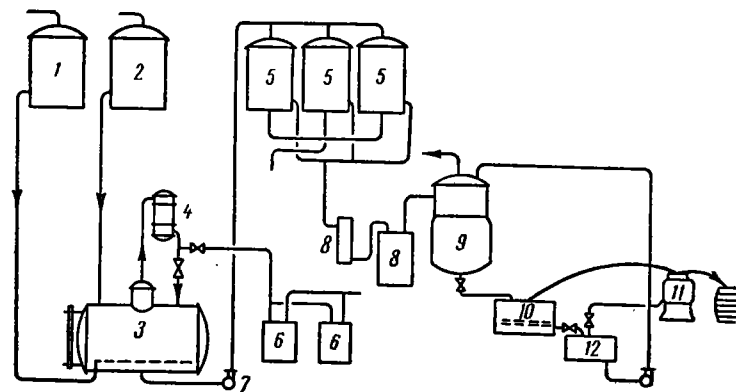


Рис. 41. Схема технологического процесса производства уротропина: 1 — напорный бак для формалина; 2 — напорный бак для 25%-ного аммиака; 3 — реактор; 4 — холодильник; 5 — отстойники; 6 — сборники метанола; 7 — насос; 8 — фильтр; 9 — выпарной аппарат; 10 — нутч-фильтр; 11 — центрифуга; 12 — сборник маточного раствора

вого типа, необходимый для поддержания температуры смеси 40—45°. В формалин при перемешивании добавляют заданное количество аммиачной воды из сборника 2. Затем при той же температуре, используя тепло греющего пара, под вакуумом 100—120 мм рт. ст., отгоняют метанол, содержащийся в формалине, и воду. Дистиллят поступает на ректификацию. Из реактора образовавшийся после отгонки метанола 40—45%-ный раствор уротропина насосом 7 перекачивается в отстойники 5 на очистку от механических примесей.

Из отстойников раствор уротропина направляется через фильтры 8 на выпаривание в выпарном аппарате 9, которое проводят под вакуумом, чтобы избежать осмоления. Перед выпариванием раствор подщелачивают небольшим количеством аммиака. В щелочной среде выпадают крупные кристаллы уротропина. После упаривания раствор поступает в нутч-фильтр 10, где кристаллы отделяются от раствора и направляются на центри-

фугу 11. Маточный раствор через сборник 12 возвращается на выпарку.

Медицинские сорта уротропина получают перекристаллизацией, для чего уротропин растворяют в дистиллированной воде, а затем осаждают, прибавляя спирт.

Состав (в %): уротропина 97,5, воды не более 2,5, золы 0,08, нелетучих 0,15.

На 1 т технического уротропина расходуется 3,68 т 40%-ного формалина, 2,1 т аммиачной воды.

Технология древесного угля

Производство активного угля

Обычный древесный уголь обладает большой микропористостью, однако является малоактивным, т. е. обладает сравнительно малой способностью поглощать пары, газы и другие вещества. Это объясняется тем, что поры покрыты пленкой смолистых и нелетучих веществ, образовавшихся в процессе сухой перегонки древесины.

Если уголь обработать химически активными кислородсодержащими газами (водяной пар, углекислый газ, дымовые газы или воздух) при высокой температуре, то смолистые вещества окислятся и разрушатся, закрытые поры откроются, что приведет к увеличению сорбционной способности угля. Однако сильное окисление способствует выгоранию микропор, уменьшая этим удельную поверхность и сорбционные свойства угля. Практически выход активного угля составляет 30—40% от веса сухого угля-сырца.

Технологический процесс активации древесного угля заключается в дроблении угля, сортировке его с отбором фракции с размером частиц 10—50 мм и активации паром. Отсеянный уголь поступает в шахту обогреваемой снаружи вертикальной реторты и движется по ней сверху вниз. При этом уголь нагревается, прокаливается и активируется. Активацию проводят при температуре 800—950°. В нижней части реторты полученный активный уголь охлаждается поступающим для активации водяным паром и выгружается в герметически закрываемую железную тару, в которой он остывает. При активации угля дымовыми газами нет необходимости снаружи обогревать реторты, однако для такого способа требуется более высокая температура (1000—1100°).

Более простой является активация воздухом, которая заключается в нагревании угля в воздушной среде при 400—450° в течение 30—40 мин.

Основным сырьем для получения активированных углей является древесный уголь. Однако в последнее время большое значение уделяется гидролизному лигнину как сырью для получения активных углей. Лаборатории научно-исследовательского

гидролизного института разрабатывают процесс использования лигнина для этих целей, который заключается в просеивании и грануляции влажного лигнина, сушки до влажности 8—10% и карбонизации с последующей активацией при температуре 800—850° водяным паром и дымовыми газами. Выход такого активированного угля составляет 25—45% от угля-сырца.

Активированный уголь широко применяют в качестве заполнителя противогазов для поглощения растворителей из воздуха (бензол, бензин, спирт, эфир и т. д.). Осветляющий активированный уголь применяется для обесцвечивания жидкостей в сахарной, спиртовой и фармацевтической промышленности. При этом по ГОСТ 4453—48 он должен иметь осветляющую способность по метиленовому голубому не менее 70—75%.

Активированный древесный уголь, введенный в пищевой рацион животных и птиц, снижает желудочно-кишечные заболевания и создает благоприятные условия для увеличения их веса, повышает удойность молочного скота. Активированный уголь применяют в качестве катализатора в контактных процессах химической промышленности.

Производство карбюризатора

Древесный уголь, покрытый сверху пленкой углекислого бария, в качестве карбюризатора применяется для цементации стальных деталей, т. е. обогащения поверхности детали углеродом. При этом поверхность металла приобретает особую прочность. Для производства карбюризатора широко применяется каменный уголь, кокс, древесный уголь и смоляной кокс. Но карбюризатор, полученный из древесного угля или смоляного кокса, лучше карбюризатора из другого сырья, так как содержит мало вредных примесей — серы, фосфора и др. Цементация стали обычным древесным углем происходит медленно. Поэтому для ускорения процесса науглероживания в древесный уголь добавляют ускорители BaCO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 .

Технические требования к карбюризатору следующие: содержание угля 65—70%, углекислого бария 20—25%, влаги не более 5, серы и других веществ не более 3,5—5%, кремния 0,01% и не более 3,5% CaCO_3 . В зависимости от необходимой толщины цементации стали содержание BaCO_3 в карбюризаторе меняется. Чем больше нужна толщина цементации, тем больше необходимо BaCO_3 , но не более 25%.

Технологический процесс состоит из транспортировки, дробления и отсева угля, приготовления смеси, обмазки угля BaCO_3 , сушки карбюризатора.

Из ретортного цеха уголь подают на транспортер и затем на измельчение в дробильное отделение. Вначале уголь измельчается в 1-й дробилке на куски 50 мм в диаметре, затем во 2-й дробилке измельчается до 3—30 мм. Из 2-й дробилки уголь

подают на сортировку Амме. Отделенная крупная фракция угля поступает на 3-ю дробилку. Полезную фракцию угля с размерами частиц 5—10 мм после сортировки на ситах через элеватор направляют в питательный бункер. Из бункера уголь поступает на обмазку в обмазочный аппарат.

Мелкая фракция в количестве 40% от всего поступившего на дробление угля вентилятором нагнетается в ретортный цех для сжигания. В смесителе, снабженном мешалкой для обмазки угля, готовят суспензию BaCO_3 в водном растворе крахмала (к 200 л воды прибавляют 7 кг крахмала и 158 кг BaCO_3).

Обмазка угля производится при перемешивании. Затем сырой карбюризатор по ленточному транспортеру поступает на сушку в горизонтальный вращающийся барабан, оборудованный лопастями для перемешивания. Дымовые газы при температуре 550—600° поступают в барабан из шахтной топки. При этом карбюризатор высушивается от 35%-ной до 2—2,5%-ной влажности.

Дымовые газы отсасываются вентилятором. Сухой карбюризатор непрерывно поступает на охлаждение в трубу, орошаемую водой, а затем на упаковку.

Расход на 1 т карбюризатора: угля 1,36 т, BaCO_3 235—240 кг, крахмала 12—15 кг, пара 0,3 т, воды 1 м³.

Брикетирование угля

Древесный уголь имеет низкую прочность, в результате чего при выжиге, перевалках и транспортировании образуется до 40% угольной мелочи. В таком виде уголь почти не имеет применения. Однако если угольную мелочь брикетировать, получится товарный продукт, по качеству превосходящий исходный уголь.

Древесноугольные брикеты имеют то же применение, что и уголь: в сероуглеродном производстве, в металлургической промышленности, для бытовых целей и в других производствах. Теплотворная способность брикета не уменьшается по сравнению с углем и остается равной 7000—7600 кал/кг.

Качество угольных брикетов зависит от степени измельчения угля, начальной влажности, характеристики и количества связующего, давления и температуры прокалики и т. д.

Технологический процесс производства брикетов состоит в приготовлении фракции угля с определенной степенью измельчения, перемешивания ее со связующим веществом, формования брикета, сушки и прокалики его.

В качестве связующего могут применяться вещества органического и неорганического происхождения: древесные и торфяные смолы, нефтяные остатки и т. д. В США большое распространение получил способ брикетирования с крахмалом. Многочисленные исследования направлены на применение в качестве

связующего древесносмоляного пека. При этом давление при прессовании брикетов принято 150 кг/см².

Согласно опытам ЦНИЛХИ брикеты с твердым пеком имеют удовлетворительную прочность на раздавливание, но несколько пониженную прочность на истирание. Если применять в качестве связующего пек с добавкой смолы, можно получить брикеты хорошего качества.

При сортировке раздробленного пека отбирают фракцию размером 0,5—1 мм и в количестве 20% от веса угля смешивают с угольной мелочью. Далее в количестве не менее 5% в смеситель добавляют смолу. Затем смесь поступает на прессование и после этого на прокаливание в печь при температуре 400—500°. Прокаливают брикеты в течение 3 часов, после чего охлаждают. Из парогазовой смеси выделяют смоляные масла, направляя их в смеситель для приготовления брикетной массы, неконденсируемые газы сжигают, либо используют для охлаждения брикетов.

Брикетную массу иногда прокаливают при температуре 320° в шнековой реторте. При этом из конца реторты выдавливается масса, которая на ходу разрезается на куски и затвердевает. Полученные таким образом брикеты обладают хорошей прочностью, но содержат до 38% летучих веществ, поэтому требуется дополнительная их прокалика при 750—800°.

Форма получаемых брикетов может быть цилиндрической или овальной, высота 15—25 мм. Удельный вес 0,7—0,74; насыпной вес 400—450 кг/м³ (насыпной вес угля 120—180 кг/м³). Влажность брикетов около 3%, содержание летучих веществ в прокаленных брикетах до 16%.

В СССР и за границей предпринимались попытки получения угольных брикетов из древесных опилок. Процесс карбонизации при этом проводят под давлением. Связующим является смола, образующаяся в процессе карбонизации.

Хорошо организовано производство брикетов в США. За последние 10 лет там было построено свыше 30 брикетных заводов.

Для полного использования угля на наших заводах также необходимо организовать производство брикетов из угольной мелочи. Это не только уменьшит потери угля, но и повысит рентабельность предприятия.

Древесные пирогенные смолы и их переработка

При пиролизе древесины в реторте мы получаем, считая на абсолютно сухую массу, около 10—15% суммарной смолы.

Раньше на заводах сухой перегонки при высокой экономической эффективности процесса, определявшейся товарной ценностью уксусной кислоты и метанола, смола представляла собой обременительный отход. Необходимое количество осадочной смолы, чаще всего буковой, перерабатывали для получения ме-

дикаментов и ветеринарных препаратов. Очень часто ее сжигали в топках заводов сухой перегонки.

С падением цен на уксусную кислоту и метанол в связи с развитием синтетических методов их производства встал на очередь вопрос о рациональном использовании смолы. Первые же попытки в этом деле увенчались успехом. Выпуск в виде товарного продукта только одной фракции древесносмоляных масел — антиокислителя резко изменил ценностные соотношения продуктов сухой перегонки лиственной древесины. Для примера приведем соответствующие цифры по одному из заводов.

До выработки антиокислителя ценность продуктов (в %) раскладывалась так:

Уксусная кислота	55,4
Спирты	26,8
Уголь	9,2
Уваренная смола	8,6

После выпуска антиокислителя:

Смолопродукты	44,9
Уксусная кислота	33,4
Спирты	16,1
Уголь	5,6

С появлением так называемых энергохимических методов использования древесины вопрос о реализации смолы встал еще острее. Выход смолы в связи со спецификой процесса с единицы топлива значительно увеличился, выражаясь в 6—8% для осадочной смолы, и от 8 до 12% для растворимой. Абсолютный выход вырабатываемой смолы также значительно увеличился.

В то же время лесохимикам, отвечающим за химическую сторону комплексного производства, пришлось считаться с тем, что, исключая из теплового баланса уксусную кислоту, они теряют около 1,7% потенциальной тепловой энергии топлива, а исключая смолу, — до 25%.

Такое положение может быть оправдано только реализацией смолы по цене, превышающей стоимость ее теплового эквивалента. Этого можно достичь, если применение смолы основывать не на ее исходных физико-химических свойствах в целом, а на получении из нее ценных групп органических соединений или, еще лучше, на выделении из смолы индивидуальных веществ. Для этого же необходимо сделать смолу многотоннажным сырьем, найти соответствующие сырьевые запасы и экономически эффективные методы ее получения.

Категории сырых древесных смол и их товарный выход

Отстойная смола заводов сухой перегонки дерева — сырье довольно стабильное и наиболее изученное. У нас в Советском Союзе две категории смолы — березовая и буковая (реже осино-

вая). На тех же заводах получают и растворимую (кубовую) смолу, из кубов-испарителей и вакуум-выпарных аппаратов. Характеристика кубовой смолы очень неопределенна, так как в высокой степени зависит от режима получения.

Общий выход этих смол, считая на 1 скл. м³ технологической древесины, при $\omega=10\%$ составляет 20—23 кг. Из них примерно 55% отстойной и 45% кубовой.

Газогенераторные смолы получают в газогенераторах прямого процесса, работающих на щепе. В настоящее время состав газогенераторных смол хорошо изучен. Выход такой смолы, считая на 1 скл. м³ исходной древесины, при 25% влажности может быть принят в 18—25 кг.

Характер смолы из канальных печей проф. В. Н. Козлова промежуточный между обычной сухоперегонной и газогенераторной. Смола нестабильна только вследствие пестрого состава технологической древесины по породам. Выход около 18—22 кг ($\omega=10\%$) из 1 скл. м³ древесины.

Топочную смолу из скоростной топки-генератора ЦКТИ получают только на канифольно-экстракционном заводе «Вахтан» Горьковской области из специфического сырья — проэкстрагированной щепы пневного осмола. Это и определяет в основном ее химический состав. По характеру она ближе к газогенераторным смолам, чем к ретортным. Выход ($\omega=25\%$) 18—20 кг на 1 скл. м³.

Химический состав осадочной смолы

Изучением состава осадочной пирогенной смолы как таковой почти никто из исследователей не занимался. Исследовали в основном смоляные масла, так как почти во всех видах переработки смолы обязательно предусматривается ее предварительная дистилляция — разделение на смоляные масла и пек.

Таким образом, данные о химическом составе смолы носили косвенный характер, относясь непосредственно лишь к смоляным маслам, а их получали из смолы всего около 25%, наряду с 50% пека — вещества в то время совершенно неизученного.

Долгие годы это обстоятельство служило препятствием для достояния точного представления о химическом потенциале отстойной смолы и возможных мерах ее использования. В последнее время при помощи более совершенных методов дистилляции смолы выход масел удалось повысить до 60—70%. Одновременно были получены данные о химическом составе пека.

В результате, говоря о химическом составе масел и пека, в настоящее время мы характеризуем химическую природу всей осадочной смолы. Следует добавить, что на состав осадочной смолы влияет также еще один прием ее первичной переработки, распространяющийся все шире и шире. Это — промывка водой

или слабыми растворами уксусной кислоты (конденсатами). Эту операцию проводят для удаления из осадочной смолы водорастворимых веществ, что облегчает дальнейшее ее применение и переработку и одновременно позволяет использовать ценные составляющие растворимой смолы.

Отстойные смолы представляют собой буро-черные вязкие жидкости с резким специфическим запахом. Их внешняя характеристика приведена в табл. 13.

Таблица 13

Характеристика отстойных смол

Показатели	Сухоперегонная из		Газогенераторная (75% хвойных пород)	Из топки ЦКТИ
	березы	бука		
$d, 20^\circ$	1,055	0,069	1,11—1,13	1,10—1,25
$w, \%$	10	13	25—30	10—18
Летучие кислоты (%)	4	4,5	3—6	1,5—3,0

По химическим свойствам и составу осадочные смолы независимо от их происхождения близки друг к другу. Все же для газогенераторной и топочной смол характерно свойство изменяться при хранении; смолы эти как бы «живут», особенно в первое время после их получения. Изменения в смоле направлены на образование высокомолекулярных веществ вследствие процессов конденсации и полимеризации.

Это обстоятельство весьма затруднило бы переработку осадочных смол, если бы не явление обратного порядка — термогидролиз при их дистилляции, приводящий к получению низкомолекулярных соединений — масел. В результате сроки хранения смолы перед разгонкой ее практически не влияют на выход масел.

Кроме того, газогенераторная смола обладает еще повышенным содержанием высококипящих соединений, попадающих в нее в результате исчерпывающей прокалики древесного угля перед поступлением его в активную зону шахты газогенератора. В процессе сухой перегонки при низких конечных температурах (450—500°) эта фракция остается в древесном угле.

В составе смоляных масел, полученных из отстойных смол, содержится около 15% кислот, 40—60% фенолов и до 30% нейтральных веществ.

Принято разделять смоляные масла на две категории: легкие и тяжелые. Легкие, отбираемые до момента резкого повышения удельного веса (примерно 240° при атмосферном давлении), называются еще креозотовыми маслами. В состав легких

масел входят в основном одноатомные фенолы (простейший фенол и его производные — крезолы, ксиленолы), а также неполные метиловые эфиры пирокатехина и его гомологов (гваякол, креозол, этил- и пропилгваяколы). В состав тяжелых масел входят двухатомные фенолы (пирокатехин и его гомологи, гидрохинон) и неполные метиловые эфиры пирогаллола и его гомологов.

В количественном отношении суммарно можно принять, что в составе фенольной части смоляных масел содержится: 15% одноатомных фенолов, около 30% двух- и трехатомных фенолов (пирокатехин и 4-алкилпирокатехины, пирогаллол и 5-алкилпирогаллолы) и около 40% неполных метиловых эфиров этих многоатомных фенолов (гваякол и 4-алкилгваяколы, 1—3-диметиловый эфир пирогаллола и его 5-алкилгомологи). Алкилами здесь являются метил, этил и пропил.

Ниже приведены более подробные данные о составе фенольной части смоляных масел.

Выделенные и очищенные фенолы	Содержание в % от без- водной смолы
Фенол	Не менее 0,39
Гваякол	0,86
4-Метилгваякол	1,26
4-Этилгваякол	0,70
4-Пропилгваякол	0,36
Пирокатехин	1,12
Метилпирокатехин	0,42
Этилпирокатехин	0,14
1,3-Диметиловый эфир пирогаллола	1,03
1,3-Диметиловый эфир 5-метилпирогаллола	0,82
1,3-Диметиловый эфир 5-этилпирогаллола	0,53
1,3-Диметиловый эфир 5-пропилпирогаллола	0,58
Всего	8,21

Химический состав растворимой смолы

Деление древесной пирогенной смолы на осадочную и растворимую носит несколько условный характер. Поскольку эти смолы в парогазовой смеси находятся в виде водосмоляного тумана, т. е. в теснейшем контакте, полное разделение их в конденсационных, смолоотделяющих и отстойных аппаратах прак-

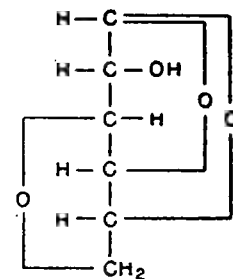
тически невозможно. В растворимой смоле (водном ее растворе) остаются мельчайшие капельки осадочной, туда же переходит в силу хорошей растворимости 1,2-ортодиоксибензолы и некоторые дериваты пирогаллола, по происхождению относящиеся к компонентам осадочной смолы. В составе же сырой осадочной смолы можно легко обнаружить вещества углеводного характера и другие компоненты, свойственные растворимой. Они находятся в капельках кислой воды, эмульгированных в смоле, и, кроме того, частично растворены в ней самой. Степень разделения осадочной и растворимой смол зависит от ряда условий, но прежде всего от количества воды, конденсирующейся одновременно со смолами: чем оно выше (и чем выше температура прилизата) в момент контакта и расслаивания, тем полнее происходит разделение.

По условиям дальнейшей переработки желательно смолы разделять наиболее полно, поэтому в современных технологических схемах все шире и шире применяется промывка осадочной смолы, предшествующая любым видам ее дальнейшего использования.

До тех пор, пока в промышленности растворимая смола была представлена лишь так называемыми кубовыми смолами (кубовые остатки испарителя трехкубового аппарата, применяющегося в спиртопорошковом производстве, и обессмоливающих вакуум-выпарных аппаратов экстракционных цехов), она по своему количеству и составу интереса не представляла. В результате многие годы ее перерабатывали вместе с осадочной смолой, рассматривая как известный суррогат.

Совершенно иной оборот приняло дело после появления в промышленности первичных пирогенных аппаратов, в которых процесс пиролиза древесины проходит в мягких условиях (газогенераторы, топка-генератор и т. д.). При выпарке кислых вод стали получать большое количество растворимых смол, и с самого начала было ясно, что состав их резко отличается от кубовых смол. В результате огромной многолетней работы, проведенной советскими учеными, сейчас имеется достаточно сведений о химическом составе растворимой смолы и несколько вариантов технологии ее переработки.

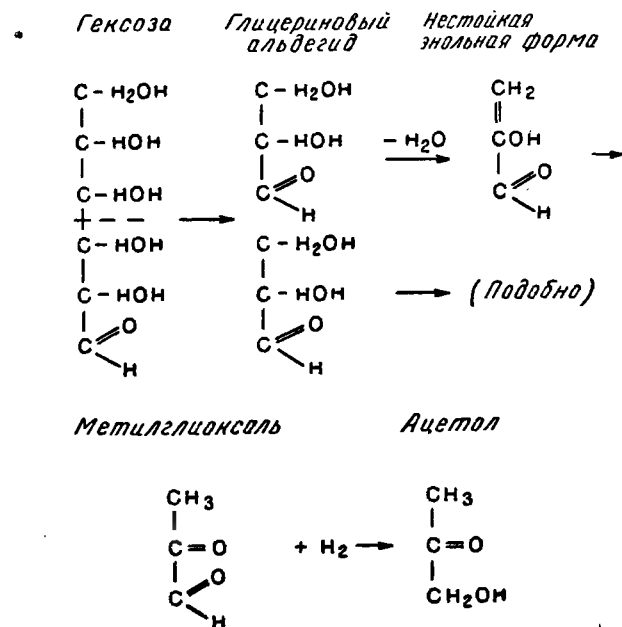
Растворимая смола в основном состоит из 25—30% 1,6-ангидро-1,5-глюкопиранозы (левоглюкозан), 15% новолаков (производные пирокатехина и других фенолов), 20% лактонов оксикислот и их полиэфиров с преобладанием γ -лактонов, 5—7% пирокатехина и его производных, 7% этиленгликоля, 5% гликолевого альдегида и других органических соединений. Среди них находится 6—9% жирных кислот ряда уксусной кислоты (уксусная, муравьиная, пропионовая, масляная), мальтол (2 метил-3-окси- γ -пирон), ацетол ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$), метилглиоксаль ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CHO}$), метилциклопентенолон, редуктоны и диангидрид глюкозы:

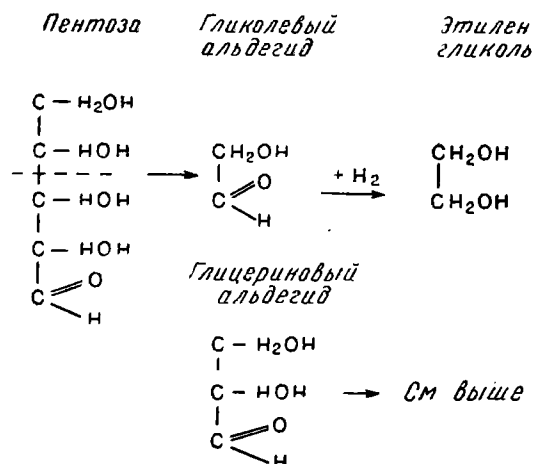


Определение компонентов, содержащихся в растворимой смоле, позволило прежде всего сделать некоторые теоретические выводы, касающиеся вопросов ее образования.

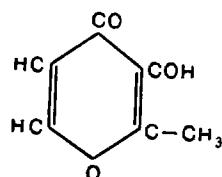
Высокое содержание левоглюкозана в растворимой смоле, наряду с наличием в осадочной гуминовых кислот галактуроно-вой кислоты — веществ, практически нелетучих при атмосферном давлении, позволило сделать вывод, что в дистиллят они попадают в результате механического выноса их с продуктами газификации древесины и мягких условий перегонки в токе газов.

Наличие левоглюкозана наряду с такими веществами, как метилглиоксаль, ацетол и этиленгликоль, позволило создать достаточно достоверную гипотезу о химической стороне механизма их образования при термическом распаде:

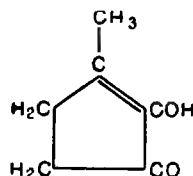




Исследования химического состава растворимой смолы, в практическом отношении, привели к использованию пирокатехина и левоглюкозана: первого — в чистом виде, второго — в виде смеси с рядом других веществ. Практическое значение имеет и наличие в растворимой смоле мальтола



играющего, по-видимому, известную роль в процессе жидкостного копчения рыбы концентратами растворенной смолы, а также метилциклопентенолона



— исходного продукта для синтеза душистых веществ (аналогов жасмона) и σ -капролактама. Аналоги последнего служат исходным сырьем для изготовления искусственных полиамидных тканей типа капрона. Наличием редутонов в составе растворимой смолы объясняется стойкое окрашивание рук у рабочих литейных цехов при пользовании крепителем, изготовленным из кислой воды (крепитель KB — необессмоленный).

Технология переработки осадочной смолы

Существующая в настоящее время технология переработки осадочной смолы основана на перегонке ее в кубах периодического действия. Обычно кубы имеют емкость 4—14 м³, огневой нагрев и одновременно подачу острого перегретого (300—350°) пара. Вакуум около 300—400 мм рт. ст. При перегонке отбирают следующие фракции:

кислую воду (кислотность 4—10%);

легкие масла;

креозотовые масла (флотомасло); отгоняются при 190—240°;

антиокислитель, отгоняется при 240—300°;

тяжелые масла, отбирают при температуре выше 300°.

В кубе остается пек, который сливают в пекоприемную яму, где он застывает, а затем выламывается и извлекается.

Общий выход смоляных масел 35—40%, из них: антиокислитель 20—30%, легкие и креозотовые 5—10%, тяжелые — около 2—4%.

Выход пека 45—55%.

Кубовая перегонка представляет собой весьма нерациональный, устаревший метод переработки смолы. При большом расходе топлива (около 0,5—0,55 т условного топлива на 1 т смолы) выход единственного ценного товарного продукта — антиокислителя (он же антиполимеризатор), находящегося устойчивый сбыт, составляет в среднем только 25%. Флотационные масла получают низкого качества. Пек применяется как сырье для получения ряда продуктов:

1) древеснопечкового крепителя ДП (50% пека, 30% сухой сульфитной барды, 20% глины) для чугунолитейных цехов;

2) пластификатора ЦНИПС (пек $t_p = 75-90^\circ$, 1000 кг пека + 750 кг 20%-ного водного NaOH), снижающего расход цемента и придающего морозостойкость бетону;

3) протирочного вара (80—90% пека + 10—20% тяжелого смоляного масла) для обувного производства.

В лабораторных и ползаводских условиях освоена непрерывная разгонка смолы в аппаратах типа эвапораторов и камерных. Получены большие выходы смоляных масел, достигающие 60—70% от сухой массы смолы. Эти методы пока находятся (камерный способ) в стадии промышленного освоения.

В конце 1960 г. был осуществлен в производственных условиях опыт разгонки газогенераторной смолы в трубчатом смолоперегонном аппарате сланцевого комбината Кохтла-Ярве. Принцип работы этого аппарата состоит в пропускании подогретой смолы через нагретую трубу под давлением и при скоростях, обеспечивающих турбулентное движение. Полученная смесь пека, масел и воды сепарируется на составляющие в простейших колонных аппаратах. Опыт показал полную целесообразность применения этого метода. В трубчатке ($l=440$ м, $\Phi 45$ мм) при

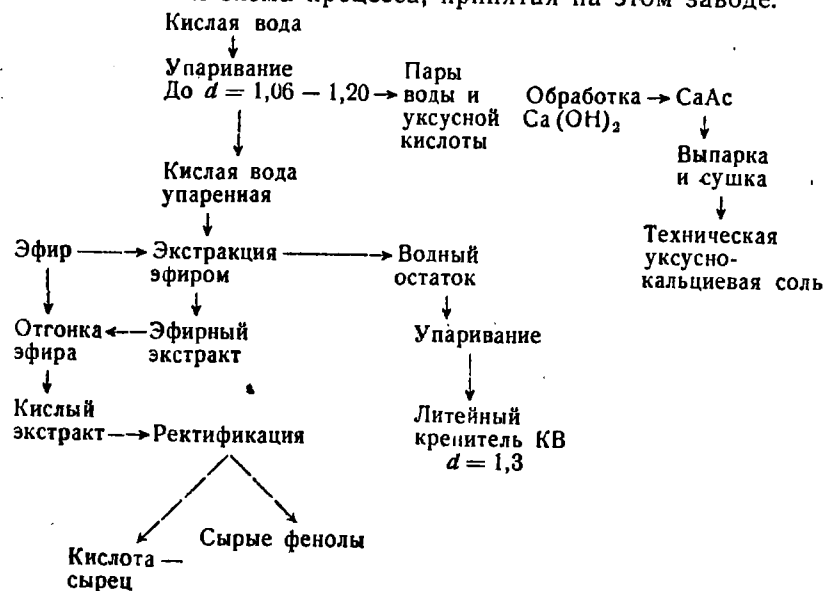
давлении 5—7 атм, температуре 260° и расходе сырой смолы около 900 кг/час получили выход масел 52,5% от сухой смолы, а пек ($t_p=56-72\%$) разлили в мешки из крафт-целлюлозы.

Технология растворимой смолы

В настоящее время растворимую смолу перерабатывают только на двух заводах: на канифольно-экстракционном заводе «Вахтанг» и Ижевском химическом. В химическом цехе № 2 завода «Вахтанг» осадочную смолу промывают кислой водой из стоков транспортной системы газа и чистой водой. Промывают для того, чтобы снизить в осадочной смоле содержание водорастворимых веществ и относительно повысить содержание канифольных веществ.

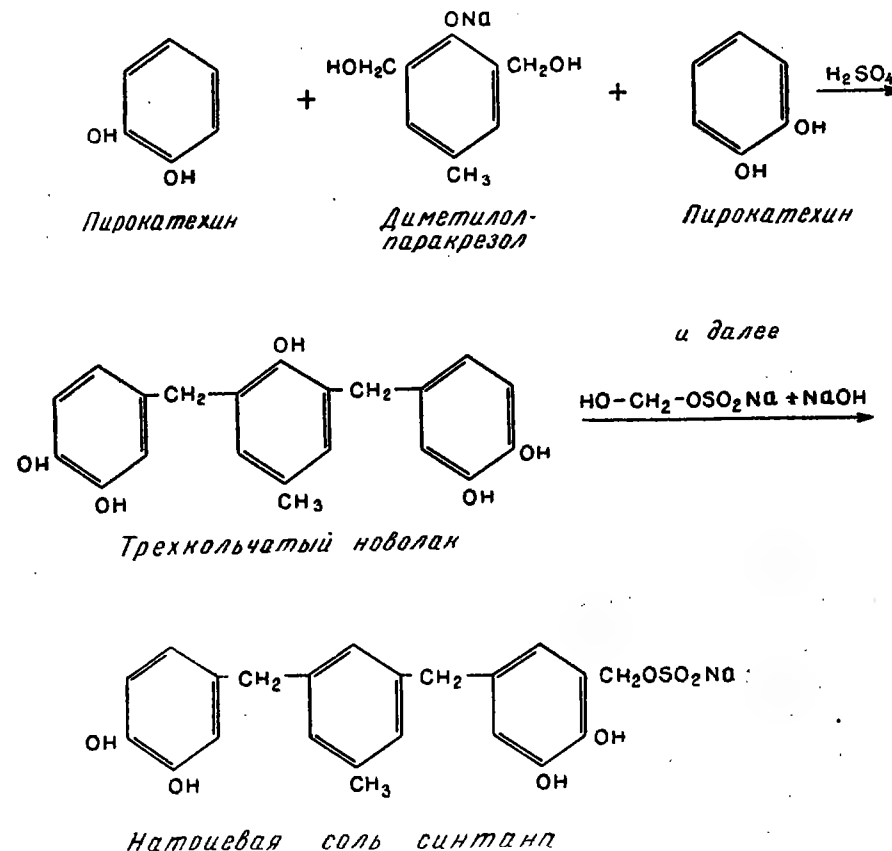
Промытая осадочная смола является товарным продуктом. Она разделяется по техническим условиям на смолу СТС (смола топочная сырая) и СТС-р (смола топочная, сырая, регенератная) и применяется для просмолки волокнистых веществ (канаты, судостроительная пакля) и в качестве мягчителя используется в регенератном производстве. После отстаивания обогащенную водорастворимыми веществами кислую воду выпаривают до $d=1,28-1,30$ и в таком виде реализуют как крепитель КВ — необессмоленный (по ТУ 217—52), а в последнее время как копильную жидкость для рыбной промышленности (ВТУ 770—57).

Более совершенной является переработка кислой воды на Ижевском химическом заводе. Ниже приведена принципиальная технологическая схема процесса, принятая на этом заводе.



По первоначальной схеме предполагалась из сырых фенолов вырабатывать чистый пирокатехин. В настоящее время из фракции сырых фенолов предлагается производить понизитель вязкости для глинистых растворов при бурении нефтяных скважин — ПФЛХ (понизитель фенольный лесохимический). Препарат опробован в нефтяной промышленности, в сложных геологических условиях, и является весьма нужным и дефицитным продуктом.

ПФЛХ является метаносульфонируемым трехкольчатым новолаком и изготавливается по следующей схеме:



Основные операции в этом производстве:

1. Получение метилольных производных из части фенольного экстракта путем обработки его формалином в присутствии едкого натра при охлаждении.

2. Конденсация основной массы фенолов с полученными метилольными производными при нагревании до 100° в присутствии серной кислоты.

3. Формальсульфитирование — обработка формалином и сульфитом натрия при 100° в присутствии щелочи.

4. Сушка до порошкообразного состояния или упаривание до $\omega = 15\%$.

Из фенолов, содержащихся в древесных смолах, разработано получение и других ценных химических продуктов:

а) гербицидов типа 2,4D (2,4 — дихлорфеноксиуксусная кислота) и 2М-4Х (2-метил, 4-хлорфеноксиуксусная кислота), применяющихся для уничтожения двухдольных сорняков и кустарников лиственных пород;

б) термореактивных клеев для древесно-стружечных плит;

в) неионогенных поверхностно активных веществ — моющих средств типа ОП7 и ОП10;

г) синтанов — синтетических дубителей кожевенного сырья.

Все эти продукты синтезированы, опробованы и их производство в той или иной мере проектируют соответствующие институты.

Глава 8

СМОЛОСКИПИДАРНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Смолоскипидарное производство — старейший вид лесохимического производства. В дореволюционный период на территории России насчитывалось около 7000 смолокурных установок. Перед Великой Отечественной войной предприятия этого типа вырабатывали около 44 000 т сырой сосновой смолы и 11 300 т сухоперегонного скипидара. Из этого количества экспортировалось 10 000 т смолы и 2000 т скипидара.

В настоящее время в СССР вырабатывается смолы около 40 000 т, скипидара 16 000 т. За последние годы продукты смолоскипидарного производства потребляют крупные заводы по регенерации резины, само же смолоскипидарное производство почти не изменилось и остается на низком техническом уровне.

Сырьем для смолоскипидарного производства могут служить многочисленные виды осмолы. В западных и восточных лесистых районах СССР применяется почти исключительно пневый осмол, на Севере наряду с пневым осмолы широко используется «смолье-подсочка».

В основе технологии смолоскипидарного производства лежит процесс пирогенного распада в бескислородной атмосфере. Особенность процесса обуславливается наличием в сырьевом материале значительного количества естественных смол, в результате чего в реакционном пространстве (реторта, печь) вначале отгоняется легкая часть смолистых — терпеновых углеводородов и частично спиртов, а затем происходит пирогенный распад одновременно древесного вещества и кристаллической части смоли-

тых — смоляных кислот. Технология процесса такова, что упомянутые стадии четко не разграничены и дают смешанные первичные продукты.

Для смолы это положительный фактор, так как она обогащается канифольными веществами, что придает ей особую ценность. Скипидар, напротив, загрязняется продуктами пиролиза древесины (фенолы, нейтральные древесносмоляные масла и т. д.) и одновременно приобретает темную окраску и резкий запах, снижающие его товарную ценность. Если в качестве сырья применяется «смолье-подсочка», то в пирогенном аппарате происходит еще один процесс — выплавка поверхностно расположенных нелетучих веществ. Эти вещества (так называемая «серка») представляет собой смесь нормальных и окисленных смоляных кислот, оставшуюся на поверхности карры после испарения скипидара. Стекая в расплавленном состоянии по днищу аппарата в смолоприемники, они смешиваются со смолой и, кристаллизуясь, придают последней специфический внешний вид, напоминающий черную икру. Такая смола называется «икрянкой» и особо ценится потребителями. Пневый осмол дает так называемые «гладкие смолы».

Системы смолоскипидарных установок весьма разнообразны. В качестве первичной классификации берут деление их на печи, имеющие кирпичные камеры, и реторты, или казаны, камеры которых выполнены из металла.

Наиболее распространенным аппаратом является Минская реторта. Обмуровка — красный кирпич, для топки — огнеупорный.

Разделанный осмол вручную укладывается в реторту, после этого герметизируют загрузочное отверстие и закрывают проход в смоляную систему, скипидарная система открыта. После прогрева начинает отгоняться скипидар и вода.

Для перехода на отбор смолы открывают смоляной боровок и перекрывают смоляную систему. Смолу отгоняют до тех пор, пока истечение ее не станет слабым и из последнего конденсатора паровой смолы пойдут почти бесцветные газы.

Выход продуктов (в кг) на 1 скл. м³ осмолы:

Скипидар-сырец	14—17
Сосновая сырая смола	36—42
Уголь осмольный сосновый	65—70

Годовая производительность Минской реторты по сырью и товарным продуктам:

Осмолы	1400 м ³
Смолы	5,5 т
Скипидара	21 т
Угля	95 т

Затраты труда на 1 м³ перерабатываемого осмола (средне-
сметные нормы в человеко-днях):

Заготовка осмола	1,3
Вывозка осмола (среднее расстояние 5 км)	0,32
Заготовка топлива (дрова)	0,24
Подвозка топлива	0,14
Разделка сырья	0,15
Обслуживание установки	0,85
Всего	3,0

Обезвоженная сосновая смола — смоляной галипот (ГОСТ 840 — 41) должна содержать не более 0,5% влаги, летучих веществ не более 6% и водорастворимых кислот (в пересчете на уксусную) не более 3,0%.

В основном сосновые пирогенные смолы применяются для пропитки волокнистых материалов и в качестве мягчителя в регенераторной промышленности. В первом случае ценятся ее антисептические компоненты (фенолы и их производные) в комплексе с дериватами канифоли, придающими изделию водоупорность. Для производства регенерата требуется, чтобы препарат (мягчитель) имел достаточно высокую температуру кипения, вызывал набухание резины, имел достаточную кислотность (не ниже 1,5% в пересчете на уксусную), обеспечивающую гидролиз остатка текстиля, и содержал некоторое количество естественных смоляных кислот, повышающих физико-механические показатели регенерата.

Сухоперегонные скипидары

Они являются низкокачественными продуктами по сравнению с такими скипидарами, как терпентинное масло, скипидар экстракционный или сульфатный. Наиболее ценная их часть — терпеновые углеводороды — содержится в сухоперегонных скипидарах в количестве от 50 до 85%. Остальную часть в основном представляют продукты термического распада древесины: жирные кислоты, фенолы, парафиновые углеводороды и т. д.

Сбыт сухоперегонных скипидаров без предварительной очистки все более и более затрудняется. Очистка скипидара — довольно сложная технологическая операция (перегонка с паром, обработка известью, каустической содой, серной кислотой и ректификация), повышающая себестоимость очищенного скипидара до таких пределов, при которых невозможно конкуренция с вышеперечисленными сортами скипидаров, получаемых иными путями.

Из предложений, направленных на улучшение смолоскипидарного производства, следует упомянуть о работе ЦНЭЛ и Института лесохозяйственных проблем Латвийской Академии наук. По первому предложению улучшается работа существующих минских реторт, увеличивается на 30—40% производительность с небольшим увеличением удельных выходов смолы и скипидара и снижением расхода топлива. Второе предложение тоже относится к улучшению работы Минских реторт. Путем установки вентилятора и трубчатого теплообменника ускоряется оборот на 25—35% и несколько повышается выход продуктов.

Получение берестяного дегтя

Сырьем для этого производства служит внешний слой березовой коры: белая, гибкая береста, иначе называемая скалой. Она резко отличается по физико-химическим свойствам от лубяного слоя — зазелени и тем более от стволовой части дерева. По данным В. И. Шаркова, состав березовой коры характеризуется следующими данными (табл. 14).

Таблица 14

Состав березовой коры в %

Березовая кора	Зола	Вод- ный экст- ракт	Спир- товой экст- ракт	Ме- ток- сил	Лету- чие ки- слоты	Целлю- лоза	Гексо- заны	Урано- вые ки- слоты	Пен- то- заны	Субе- рин	Лиг- нин
Береста	0,52	4,49	24,78	2,59	1,1	3,85	—	2,2	4,8	34,4	—
Дуб . .	2,42	21,80	13,1	3,2	0,77	19,3	5,1	7,35	12,5	0	24

Бересту заготавливают различными способами, что очень влияет на выход и качество конечного продукта — берестяного дегтя. Наилучшее сырье — «соковую» бересту заготавливают в сезон сокодвижения: практически в апреле, мае. Для определения начала сбора на бересте надрезают ножом небольшой треугольник. Если углы треугольника отойдут от луба и начнут заворачиваться, значит наступило подходящее для сбора время, в противном случае следует подождать еще несколько дней.

Бересту без луба снимают с растущих деревьев. Пригодным древостоем считаются березняки в возрасте 40—60 лет с диаметром на высоте груди не менее 10—12 см. Специальным «косарем» — ножом, снабженным ограничителем глубины, делают надрез вдоль ствола на высоту до 4 м. Береста в виде полого

цилиндра легко отделяется от луба. Если нож, прорезав зазелень, не задел камбиальный слой, такая операция проходит почти безболезненно для дерева. На месте снятой бересты вырастает новая, тонкая коричневатая «барма», малоприспособленная для повторного использования, но обеспечивающая жизнь дереву. Норма выработки сырой бересты 100—150 кг на рабочий день, в отдельных случаях, при высококачественных древостоях и хорошо организованной работе, до 400 кг. Выход в среднем 1,5 т с 1 га чистого березняка (от 400 до 2500 кг). Пласты березы сушат в пачках или кучах и в дальнейшем прессуют на примитивных установках — «жомах».

1 м³ сырья ($w=20\%$) непрессованной бересты весит 90—100 кг, прессованной 140—150 кг.

Валежниковую бересту собирают в захламленных или горелых лесах (паловая береста). Береста сохраняется, потому что очень устойчива по сравнению со ствольной частью и лубом по отношению к грибам и бактериям.

Этот вид сырья является второстепенным. Близка к нему по качеству береста, снимаемая с кряжей на фанерных заводах.

Наихудшим сырьем для дегтекурения является береста, снимаемая с дров. Снимают ее специальным загнутым двухручным ножом — скобелем. Окорка таким путем 1 скл. м³ березовых дров требует для снятия более или менее чистой бересты до 8 часов, для снятия коры в целом (береста и луб) около 2 часов. Выход из 1 скл. м³ дров: чистой бересты 8—15 кг, бересты с лубом до 40 кг. В среднем выход бересты от ошкуривания около 14 кг.

Почти вне зависимости от дальнейшей технологии соковая береста дает 27—30% по весу дегтя I сорта $d^{20}=0,925—0,950$, валежниковая 25% II сорта $d^{20}=0,950—0,970$, дровяная (от ошкуривания) 13—20% III сорта $d^{20}=0,980—0,990$.

Технология переработки бересты заключается в ее термическом разложении без доступа воздуха в аппаратах, обогреваемых голым огнем в металлических казанах — прямоугольных ретортах.

Казаны выполняются клепаными или сварными из трехмиллиметрового железа с геометрической емкостью 0,68 м³, в которую помещается 0,5—0,55 м³ (75—80 кг) бересты. Казаны обмурованы в простейшем печном устройстве, обогреваемом колосниковой топкой. Охлаждается парогазовая смесь в трубчатом холодильнике. Для приема конденсата имеется небольшой сборник, для отстаивания деревянный чан-отстойник. Запрессованную бересту пакетами вертикально ставят в казан через загрузочную дверку. Дверка герметизируется. В первый период, до появления капель дистиллята, процесс ведут интенсивно, далее до окончания — умеренно, по ходу выделения сырого дегтя.

Деготь отстаивают от поддегтярной воды в течение 2—3 суток при хорошем качестве сырья. После отстаивания поддегтярную воду сливают, а готовый товарный деготь разливают в тару: лучше всего в осиновые, эмалированные животным клеем бочки. При переработке дровяной бересты отстаивание значительно замедляется (7—10 суток) и выпадает осадочная березовая смола.

Оборот казана составляет около суток, из них самый процесс занимает около 80% времени. Таким образом, в одном казане можно переработать при 30 оборотах в месяц около 2,5 т воздушно-сухой бересты. Следует заметить, что обычно дегтекурные установки состоят не из одного казана, а нескольких (4—8—16), обмурованных в одной кладке.

Расход топливных дров можно принять в 5 скл. м³ на 1 т бересты.

Полученный деготь должен отвечать требованиям (ОСТ 2098), приведенным в табл. 15.

Таблица 15

Требования к дегтю

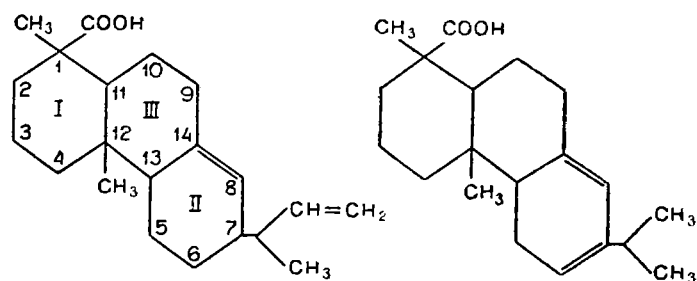
Показатели	Сорт	
	I	III
Удельный вес	0,925—0,950	0,950—0,970
Кислотность водной вытяжки (в пересчете на уксусную кислоту) в % не выше	0,5	1,0
Коэффициент кислотности	15—25	до 35
Число омыления	36—60	до 85
Эфирное число не выше	45	53
Нерастворимых в петролейном эфире веществ в % не более	6	8
Содержание поддегтярной воды в % не более	—	3

Существуют и простейшие методы определения качества берестяного дегтя. Среди них упомянем два, позволяющие обнаружить примесь древесной пирогенной смолы, которая довольно часто встречается в практических условиях.

1-й способ. Взболтать небольшое количество дегтя (20—10 г) в стакане с чистой водой. При наличии древесной смолы вода окрашивается в бурый цвет и деготь липнет на стенках. При чистом дегте вода почти не окрашивается и легко отделяется.

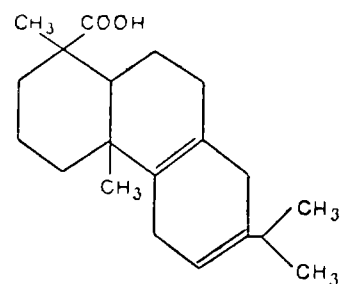
2-й способ. Каплю дегтя помещают на пористую бумагу (фильтровальную, непроклеенную газетную). Чистый деготь

смоляных кислот в процентах в сосновой живице сразу после истечения ее из дерева следующее: *d* — пимаровая 10, *l* — пимаровая 30; α — сапиновая 55, β — сапиновая 5%. В основе строения всех смоляных кислот лежит фенантреновое кольцо. Структурные формулы основных смоляных кислот живицы приведены ниже.



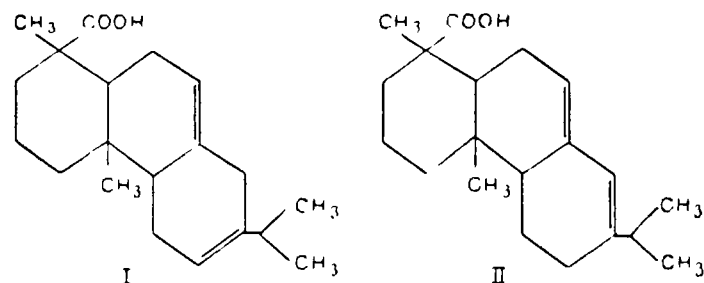
Декстропимаровая кислота
t плавления 212°C

Левопимаровая кислота.
t плавления 150°C



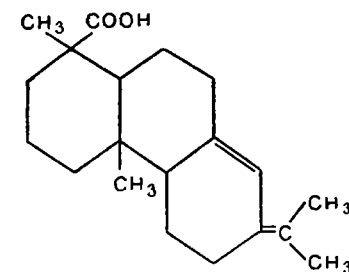
α -сапиновая кислота,
t плавления 144°C

Структурная формула абиетиновой кислоты представляется в двух вариантах.



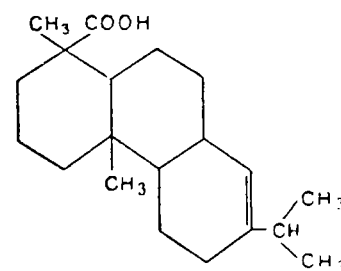
Абиетиновая кислота.

Кроме этого, известны неоабиетиновая кислота,

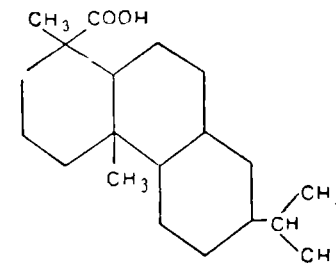


Неоабиетиновая кислота

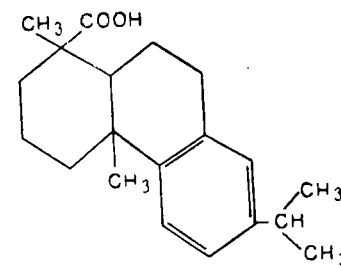
а также продукты гидрирования и диспропорционирования абиетиновой кислоты:



Дигидроабиетиновая кислота

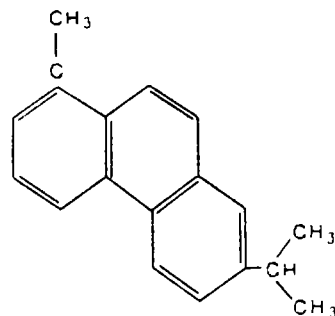


Тетрагидроабиетиновая кислота



Дегидроабиетиновая кислота

При дегидрировании абиетиновой кислоты с серой или селеном получается углеводород ретен (1-метил-7-изопропилфенантрен)



Ретен

Как видно, смоляные кислоты живицы различаются между собой главным образом размещением двойных связей. Кроме того, они имеют разные температуры плавления, кипения и отличаются одна от другой неодинаковой оптической активностью.

Физико-химические показатели канифоли согласно ГОСТ 797 — 55 приведены в табл. 17.

Канифоль как технический продукт является аморфным, твердым, хрупким веществом, с характерным раковистым изломом и стеклянным блеском.

Таблица 17

Физико-химические свойства канифоли

Свойство	Сорт канифоли		
	высший	первый	второй
Цвет не темнее цвета эталонов	Светлого	Желтого или оранжевого	Темного
Содержание влаги в % не более	0,3	0,4	0,5
Содержание золы в % не более	0,05	0,05	0,07
Содержание механических примесей в % не более	0,05	0,10	0,10
Температура размягчения в °С не ниже	69	65	52
Кислотное число не менее	168	166	150
Содержание неомыляемых веществ в % не более	6,5	7,5	10

Канифоль хорошего качества имеет светло-желтую окраску или почти бесцветна. Низшие сорта канифоли сильно окрашены, едва просвечиваются, с черно-бурым и рубиново-красным оттенками. Цвет канифоли определяют путем сравнения (в проходящем свете) образца канифоли в виде кубика с размером ребра 22 мм с кубиком такого же размера стандартной шкалы, которая содержит четыре эталона.

Стандартная шкала для определения цвета канифоли

Эталон	Цвет эталона
Светлый	Бледно-желтый
Желтый	Желтый
Оранжевый	Оранжевый
Темный	Рубиново-красный

Канифоль хорошо растворяется на холоде в метиловом и этиловом спиртах, эфире, хлороформе, ацетоне, сероуглероде, четыреххлористом углероде, трихлорэтилене, уксусной кислоте, бензоле, толуоле, ксилоле, анилине, эфирных и жирных маслах и частично — в бензиновых и керосиновых погонах нефти.

В холодной воде канифоль нерастворима, а в горячей — частично эмульгируется.

При хранении на воздухе канифоль поглощает кислород. Измельченная канифоль окисляется очень быстро. Если она находится в бочках, то поглощение кислорода протекает весьма слабо. Канифольная пыль в смеси с воздухом образует взрывчатую смесь. Канифоль не является химически однородным веществом. Поэтому физико-химическая характеристика ее носит групповой характер.

Удельный вес канифоли колеблется в пределах от 1,070 до 1,085. Теплосодержание — 0,54 ккал/кг·град. При горении 1 кг канифоли выделяет 9074 — 9171 кал тепла. Горит канифоль ровным коптящим пламенем. Теплопроводность ее 0,11 кал/м·час °С. Теплота плавления 15,8 ккал/кг.

Теплота испарения канифоли в зависимости от остаточного давления при вакуумной перегонке составляет:

Остаточное давление в мм рт. ст.	2	4	6	10	15	20	30
Скрытая теплота испарения (ккал/кг)	40,4	40,7	41,1	42	42,8	44	46

Коэффициент объемного расширения расплавленной канифоли по расчетным данным Коллера составляет 0,00055. Отсюда зависимость удельного веса жидкой канифоли от температуры определяется

$$d_t = d_0 - (1 - 0,00055t).$$

Вязкость канифоли зависит от температуры. Кроме того, на величину вязкости влияет состав канифоли, степень изомеризации и окисления смоляных кислот. В табл. 18 приведена вязкость разных видов канифоли в градусах Энглера.

Для кабельных канифолей большее значение имеет электропроводность. Сопротивление изоляции (в ом/см) при температуре 110° должно быть не менее $200 \cdot 10^{10}$. Так как кабельную канифоль получают при полимеризации с серной кислотой, то в ней определяется содержание серы по Эшка. В процентах от веса канифоли сера должна составлять не более 0,015 (Времен-

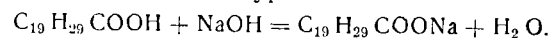
Таблица 18

Темпе- ратура, °C	Вязкость канифоли, °E						
	живичная					экстрак- ционная № 6 („Вахтан“)	абисетино- вая смола № 7 (Тихвин- ский)
	Тихвинская № 1	Горьков- ская № 2	№ 3 из КНР	№ 4 из КНР	Киевская № 5		
110	119,0	79,7	82,2	106,1	101,0	—	—
120	—	—	38,8	33,5	26,3	45,2	—
130	23,0	11,2	14,0	12,0	—	25,4	—
140	—	—	7,2	6,5	4,4	12,4	—
150	4,5	1,7	3,1	2,8	3,0	6,6	—
160	—	—	2,4	2,0	2,2	—	77,6
170	—	1,6	1,7	—	—	2,4	17,0
180	1,8	—	1,5	1,5	—	1,7	—
190	1,4	1,5	—	1,4	—	1,5	—
200	—	—	1,4	1,3	1,4	1,4	3,1
210	1,3	1,2	1,3	1,2	—	—	—
220	—	—	1,1	1,1	—	—	—
225	—	—	—	—	—	1,3	—

ные технические условия на канифоль кабельную ВТУ 779 — 57).

При длительном нагревании до 250—300° и выше без доступа воздуха канифоль разлагается с образованием целого ряда жидких продуктов, называемых канифольным маслом.

Важным техническим свойством канифоли является взаимодействие ее со щелочами по уравнению

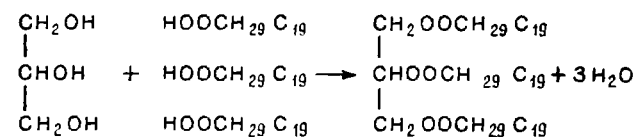


Образовавшаяся соль — резинат натрия — растворима в воде и называется канифольным мылом. Кальциевое канифольное мыло в воде нерастворимо.

Кислотное число показывает количество кислот в канифоли. Оно выражается в миллиграммах КОН, пошедших на нейтрализацию 1 г канифоли. Если бы канифоль нацело состояла только из смоляных кислот формулы $C_{20}H_{30}O_2$, то максимальное значение кислотного числа составляло бы 185,4. Практически кислотное число канифоли колеблется от 140 до 180.

Коэффициент омыления — число миллиграммов КОН, пошедших на нейтрализацию всех кислот, как свободных, так и связанных, содержащихся в 1 г канифоли. Кислотное число определяют титрованием спиртового раствора канифоли щелочью на холоде, а коэффициент омыления — при кипячении спиртового раствора канифоли с избытком щелочи. Коэффициент омыления канифоли колеблется от 150 до 200.

Как с одноатомными, так и с многоатомными спиртами канифоль образует эфиры. Чаще всего получают глицериновый эфир канифоли, обрабатывая расплавленную канифоль глицерином при высоких температурах (280—300°). Реакция протекает по схеме:



Чтобы придать канифоли устойчивые свойства, ее гидрируют. Водород присоединяется по двойным связям (смотри структурные формулы смоляных кислот, стр. 184—185). Кроме смоляных кислот, являющихся главной составной частью как живицы, так и канифоли, в незначительных количествах в них содержатся:

1) растворимые в воде горькие вещества, которые способны легко окисляться на воздухе, давая при этом темноокрашенные продукты, придающие канифоли темный цвет;

2) углеводороды нейтрального характера состава $C_{20}H_{32}$ (дитерпены), с температурой кипения 270—360°C;

3) резены — высокомолекулярные инертные вещества углеводородного характера, очень стойкие по отношению к химическим реагентам, в щелочах нерастворимы, но растворимы в органических растворителях.

Жидкая часть живицы — скипидар ($C_{10}H_{16}$) является натуральным эфирным маслом. В зависимости от условий местопроизрастания насаждений, а также от способов получения состав живичных скипидаров бывает далеко неодинаковым. В табл. 19 приведен состав скипидара из живицы сосны обыкновенной

Таблица 19

Состав скипидара из живицы сосны обыкновенной

Компоненты скипидара	Содержание компонентов скипидара в % по данным			
	Арбузова (1929 г.)	Крестинского (1931 г.)	Пигулевского (1950 г.)	Бардышева (1951 г.)
α-Пинен	81	68—70	76,5	62,68
β-Пинен	—	—	—	6,36
Δ ³ -Карен	14,3	14,9	13,67	28,82
l-Терпен	—	—	6,87	—
Камфен	—	5,0	—	—
Лимонен с дипентеном	—	—	—	3,73
Высшие фракции (фелландрен, сесквитерпены и пр.)	4,7	15,1—17,1	1,20	5,41

новенной по исследованиям разных авторов, а в табл. 20 — состав скипидара из живицы деревьев многих хвойных пород.

Таблица 20

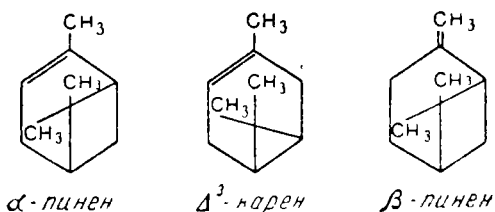
Состав скипидара из живицы хвойных пород

Породы	Содержание компонентов в %:								
	α -пинен	кам-фен	β -пинен	мир-цен	Δ^3 -ка-рен	лимо-нен	β -фел-лан-дрен	бор-нял-ацетат	оста-ток
Ель обыкновенная . . .	40,0	40,0	33,0	10,0	10	10,0	—	—	7,0
Кедр сибирский . . .	69,0	—	7,0	2,0	17	2,0	—	—	3,0
Пихта сибирская . . .	25,0	19,0	8,0	2,0	8	Есть	18	15	5,0
Лиственница даурская . .	50,0	—	25,0	15,0	15	—	—	—	—
Сосна крымская . . .	83,7	4,0	2,5	0,7	—	1,4	—	—	4,6
Сосна австрийская . . .	86,4	2,4	1,9	1,6	—	4,4	—	—	3,3

Основным компонентом скипидара является α -пинен. Это один из широко распространенных терпенов в растительном мире. α -пинен кипит при температуре 155—156°. Встречается в правовращающей и левовращающей формах; удельный вес 0,8518. Сравнительно легко подвергаясь изомеризации и окислению, α -пинен является исходным сырьем для синтеза камфары. Δ^3 -Карен кипит при температуре 172—172,5°. Вращает плоскость поляризации вправо $[\alpha]_D +16^\circ$. В осмольных скипидарах найден и правовращающий и левовращающий Δ^3 -карен.

Δ^3 -Карен легко окисляется кислородом воздуха. Удельный вес — 0,8616.

Структурные формулы основных терпенов, входящих в состав живичных скипидаров, таковы:



Качественный состав углеводородной части скипидаров, полученных из живицы ели, кедра сибирского и лиственницы даурской, почти одинаков и аналогичен составу скипидара из сосны обыкновенной. В состав живичных скипидаров в незначительных количествах входят терпеновые спирты общей формулы $C_{10}H_{17}OH$ (терпинеолы, фенхиловый спирт и др.). Физико-химические показатели терпентинного масла по ГОСТ 1571 — 54 приведены ниже:

Физико-химические показатели терпентинного масла

Показатели	Норма
Цвет, выраженный числом миллилитров раствора бихромата калия, не более	90
Удельный вес d_4^{20} в пределах	0,855—0,863
Показатель преломления n_D^{20} в пределах	1,467—1,472
Температура начала кипения в °С не менее	153—160
Объем отгона при температуре до 170° в % не менее	92
Остаток от испарения в % по весу не более	0,5
Кислотное число не более	0,7

Скипидар легко смешивается с большинством органических растворителей, а также с жирными маслами и солями жирных и смоляных кислот. При хранении на свету, особенно в стеклянных бутылках, терпентинное масло окисляется с выделением липкого смолистого осадка.

Продукты окисления скипидара: кетон вербенон ($C_{10}H_{16}O$); спирт вербенол ($C_{10}H_{16}O$).

Под действием солнечного света в скипидаре образуется спирт соберол ($C_{10}H_{18}O$). Удельный вес живичного скипидара обычно принимают 0,86. При повышении температуры он заметно понижается:

Температура в °С	40	60	80	100
Удельный вес живичного скипидара	0,84	0,83	0,81	0,789

Скрытая теплота испарения скипидара составляет 68—70 ккал/кг. Вязкость при 20° равна 1,49 сПз, а при 100° — только 0,35. Удельная теплоемкость 0,45—0,47 ккал/кг·град и теплопроводность скипидара 0,117 ккал/м·час°.

Глава 9

ПОДСОЧКА ЛЕСА (ДОБЫЧА ЖИВИЦЫ)

Смолообразование и смолыделение на подсочке

Живица образуется в живых клетках дерева и выделяется из них в особо устроенные межклетники, имеющие вид длинных узких каналов, называемых смоляными ходами.

Каждый смоляной ход состоит из межклеточной полости — смоляного канала и окружающих его клеток, выстилающих, или

выделительных, которые образуют эпителий смоляного хода; мертвого слоя клеток и сопровождающей паренхимы (рис. 42).

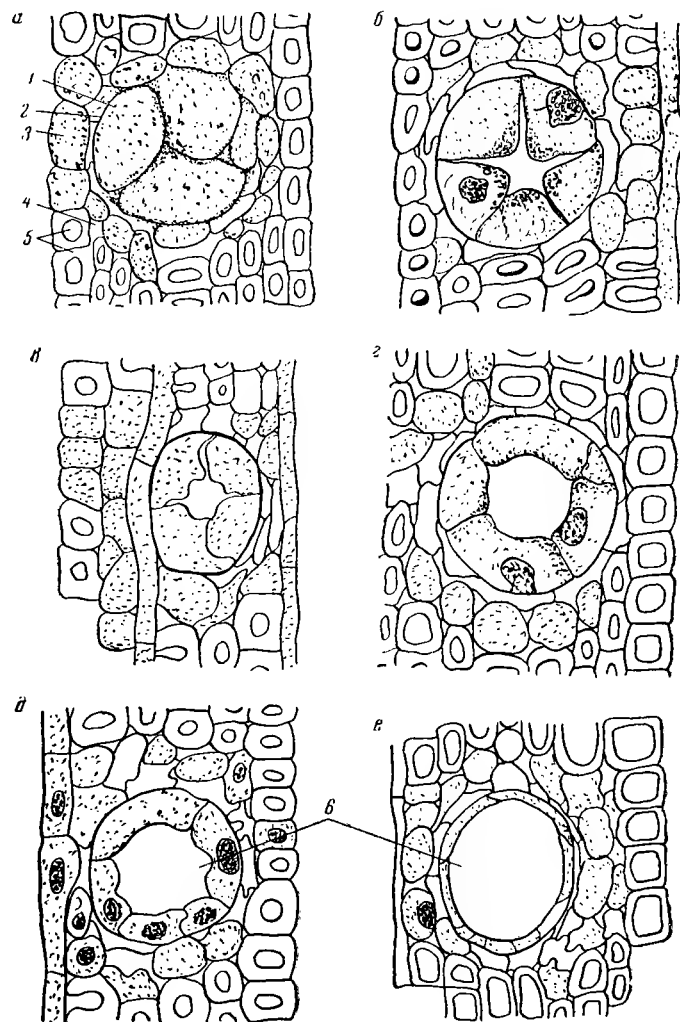


Рис. 42. Поперечный разрез смоляного хода сосны в различных стадиях наполнения канала живицей:
1 — выстилающие клетки; 2 — слой мертвых клеток; 3 — сопровождающая паренхима; 4 — трехенды; 5 — межклетники; 6 — канал смоляного хода

Количество смоляных ходов в каждом годичном слое определяется его длиной и шириной. Эту зависимость Мюнх (1919) выразил следующим образом:

$$n = 4b + 3,$$

где:

n — число смоляных ходов на 1 см длины годичного слоя;

b — ширина годичного слоя в мм.

Число смоляных ходов, приходящееся на 1 см² поперечного сечения древесины, называется густотой. Если ширина годичного слоя равна b мм, то на 1 см² поперечного сечения размещается таких слоев $\frac{10}{b}$.

Так как каждый слой содержит $3 + 4b$ ходов, то всего их на 1 см² будет

$$d = \frac{10}{b} (4b + 3), \text{ или } d = \frac{40b + 30}{b} = 40 + \frac{30}{b}.$$

По исследованиям А. Н. Шатерниковой, число смоляных ходов в древесине сосновых насаждений Ленинградской области определяется формулами Мюнха, если числовые коэффициенты в них уменьшить на 20,3%. Тогда они принимают вид

$$1) n = 3,2b + 2,4 \text{ и } 2) d = \frac{3,2b + 2,4}{b}.$$

Казанский и Пономарев предлагают определять линейное число смоляных ходов в сосновых насаждениях Урала следующей формулой:

$$y = 4,75x - 0,25,$$

где:

x — ширина годичного слоя в мм;

y — число ходов на 1 см длины годичного слоя.

Зависимость числа смоляных ходов от ширины годичного слоя у кедра сибирского, по исследованиям В. Д. Мамонтовой, выражается так:

$$y = 26,74 + \frac{14,05}{x}.$$

Число смоляных ходов, приходящихся на единицу площади сечения ствола, варьирует в широких пределах. Средняя густота продольных ходов 50—60, а горизонтальных 100—110, т. е. примерно в 2 раза больше, чем вертикальных. При подсчете большее значение имеет вскрытие вертикальных смоляных ходов, имеющих больший диаметр. Сечение канала вертикального смолохода при максимальном его заполнении живицей составляет

$$S_{\text{в}} = \frac{\pi D^2}{4} = 0,785 \cdot 0,08^2 = 0,005 \text{ мм}^2,$$

а горизонтального:

$$S_{\text{г}} = 0,785 \cdot 0,03^2 = 0,0007 \text{ мм}^2,$$

т. е. примерно в 7 раз меньше.

По законам истечения жидкостей из капиллярных трубок скорость истечения определяется формулой Пуазейля:

$$V = \frac{p\pi R^4}{8\eta l},$$

где:

V — объем вытекающей жидкости в см^3 ;

p — давление, под которым течет жидкость, в атм ;

R и l — радиус и длина капилляра в см ;

η — вязкость жидкости в спз .

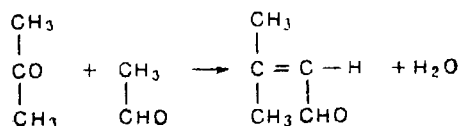
Заменяв в формуле постоянные величины, можно сказать, что при одинаковом давлении скорость истечения, а следовательно, и количество выделившейся из смоляного хода живицы, будут пропорциональны четвертой степени его диаметра. Тогда соотношение количества живицы, полученной с одного вертикального смолохода и с одного горизонтального, будет равно

$$\frac{D_v^4}{D_g^4} = \frac{0,08^4}{0,03^4} = \frac{4096}{81} = 50 \text{ раз.}$$

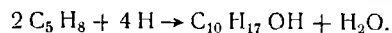
Если учесть, что число горизонтальных смолоходов, приходящееся на 1 см^2 поверхности, приблизительно в 2 раза больше, чем число продольных, то количество живицы, вытекающей из поперечных ходов, будет в $50 : 2 = 25$ раз меньше, чем из продольных. Отсюда ясно, что при подсочке следует стремиться вскрывать преимущественно вертикальные смолоходы, которые являются более производительными.

В процессе подсочки в сосновой древесине образуются дополнительные, так называемые патологические смолоходы, которые обуславливают повышенный выход живицы.

Смолообразование у хвойных деревьев является процессом весьма сложным и недостаточно изученным. Принято считать, что живица образуется из тех питательных веществ, которые улавливаются кроной. Путем фотосинтеза эти вещества превращаются в сахара, крахмал и жиры. По гипотезе Эйлера, терпены могут образоваться из некоторых промежуточных продуктов спиртового брожения, например из уксусного альдегида и ацетона. При взаимодействии их получается β -метилкротоновый альдегид.

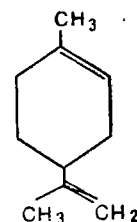


Две молекулы β -метилкротонового альдегида при альдольном уплотнении и восстановлении образуют терпеновый спирт-гераниол, с незамкнутым кольцом:

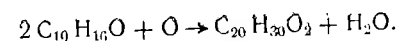


При дальнейших превращениях кольцо гераниола замыкается и получается дипентен (лимонен), содержащийся в живичных скипидарах (4—5%):

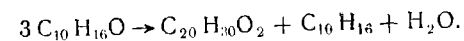
дипентен



Процесс образования смоляных кислот более сложен, чем терпенов, но эти вещества имеют общее происхождение из сахаров и жиров через альдегидоподобные продукты предполагаемой формулы $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Этот альдегид превращается в смоляную кислоту по уравнению

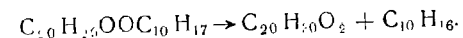


Так как образование смоляных кислот идет без кислорода, то предполагается, что окисление происходит за счет третьей частицы того же альдегида, превращающейся в терпен $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$:



Весовые соотношения полученных смоляных кислот (69%) и терпенов (31%) близки к составу живицы из сосны обыкновенной. У других хвойных пород содержание терпентинного масла в свежесобранной живице составляет (в %): у лиственницы 38,2, у ели 32,4, у пихты 60.

Если взять живицу калифорнийской сосны, то ее жидкая часть состоит главным образом из гептана $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3$. У лиственницы вместе со смолистыми веществами образуются древесные камеди, состоящие в основном из арабгалактана — $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4 (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2$. Как видно, углеводная гипотеза образования смолистых веществ не является универсальной. Возможно образование смолистых веществ из белков через аминокислоты, например лейцины, которые при дезамидировании с отщеплением CO_2 дают изоамиловый спирт, представляющий собой продукт восстановления метилкротонового альдегида. Однако древесина хвойных пород настолько бедна белками, что вряд ли они могут играть существенную роль в смолообразовании. Г. В. Пигулевский считает, что смолистые вещества образуются из эфиров третичных спиртов, называемых глюкозидами, по схеме



В. В. Вильямс указывает на генетическую связь и общее происхождение таких веществ, как эфирные масла, смолистые вещества, каучук, каротиноиды, жирорастворимые витамины (А, D, Е и К), сапогенины и фитостеролы. В основе их строения лежит изопрен, который образуется при распаде молекулы хлорофилла. Формирование этих веществ из изопрена опреде-

ляется ферментативной направленностью системы растения. В хвойных породах эти процессы приводят к образованию смолистых веществ. Однако ни одна из вышеуказанных гипотез пока не доказана и действительный процесс биосинтеза терпенов и смоляных кислот не выяснен, несмотря на многочисленные исследования, которые проводятся в настоящее время в этом направлении.

Живица представляет собой вязкую и липкую жидкость. Перемещение которой по каналам смоляных ходов сопряжено с большими силовыми затратами. Механизм выделения живицы на срезе объясняется действием осмотического и секреторного давления, а также сосущей силой транспирационных токов. Образующаяся в клетках эпителия живица выделяется в канал смоляного хода под действием секреторного давления этих клеток, которое при закрытом смолоходе преодолевает осмотическое давление протопласта и сдавливает выстилающие клетки, вытесняя воду из них в слой мертвых клеток. При открытом смолоходе секреторное давление на выстилающие клетки снижается, они набухают за счет влаги, отсасываемой из окружающих клеток, и находятся в тургорсцирующем состоянии, под которым понимается упругое растяжение их оболочки.

Живица выдавливается на срезе осмотическим давлением эпителия при участии тургора клеточной стенки. Сначала живица выделяется более или менее быстро, затем медленнее и, наконец, выделение совсем прекращается. Причинами прекращения смолистечения являются: 1) закупорка каналов смоляных ходов загустевшей кристаллической живицей; 2) закупорка смолоходов разбухшими выделительными клетками; 3) отставание смолообразования от смоловыделения и, как следствие этого, падение давления в смоляных ходах. Чтобы возобновить смолистечение, необходимо нанести на ствол новый срез (подновку), который снимает просмол и древесину с разбухшими выделительными клетками. Третья причина регулируется временем между подновками. Чем длиннее пауза (реже наносятся срезы), тем лучше заполняется канал смоляного хода смолистыми веществами. При частых подновках каналы смоляных ходов заполняются живицей незначительно и давление в них пониженное. При этом наблюдается медленное смолистечение, являющееся признаками «утомления» деревьев. Качественно определяют живицу в древесине микрохимическими реакциями на терпены и смоляные кислоты. Краска судан-III, растворенная в 50%-ном спирте, дает с терпенами желтое окрашивание, а с жирами и смоляными кислотами красное. Обработка древесины раствором уксуснокислой меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показывает картину естественного распределения смолы в тканях. Эта соль со смоляными кислотами дает яркую изумрудно-зеленую окраску. Жирные кислоты, встречающиеся в древесине сосны, например олеиновая кислота, придает голубой оттенок этой окраске.

Количественное определение смолистых веществ в древесине производится методом экстракции. В качестве растворителя в лабораторной практике применяют серный эфир.

Для количественного учета вытекающей при подсочке живицы ее взвешивают после выборки из приемников. При этом трудно поддается учету та часть живицы, которая впитывается в древесину и остается на карре. Потери скипидара в течение сезона не одинаковы и зависят от метеорологических и технических факторов подсочки. В среднем считают, что потери живицы в лесу составляют 25—30% от выделившейся из дерева, а потери скипидара доходят до 50%.

Основная терминология подсочки

Под подсочкой леса обычно понимают прижизненное использование хвойных деревьев, главным образом сосны, для получения живицы путем периодического нанесения на стволе многократных срезов, называемых подновками, или вздымками. Часть поверхности ствола, на которую в течение подсочного сезона наносят подновки, называется каррой (рис. 43).

Карроподновка — два среза (две подновки), наносимые на карре за один обход по обеим сторонам продольного желобка. Место на подготовленной карре, покрытое подновками, называется зеркалом карры.

Длина подновки — протяжение стружки при подновке в направлении резания. Шаг подновки — протяжение среза по вертикали (по направляющему желобку). При ребристых способах подсочки в шаг подновки входит, кроме среза, и ребро.

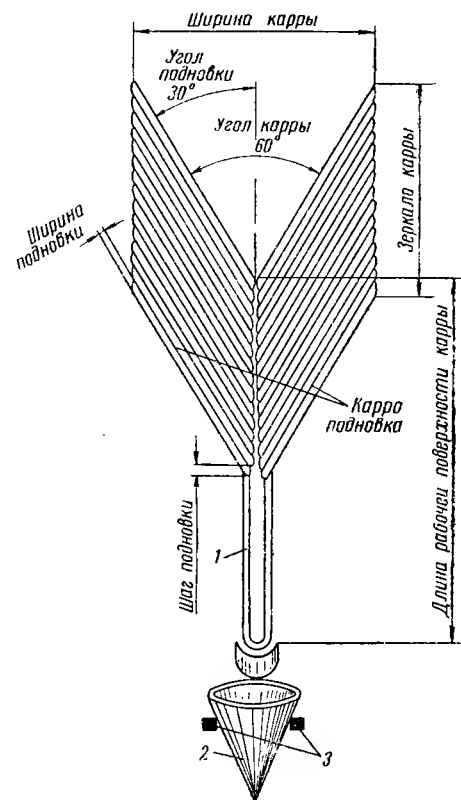


Рис. 43. Схема карры при нисходящем методе подсочки:
1 — направляющий желобок; 2 — приемник;
3 — держатели

Протяжение среза по вертикали называют также высотой подновки. При гладкой карре шаг и высота подновки одинаковы.

Ширина подновки — протяжение среза в направлении, перпендикулярном его длине, т. е. ширине стружки по древесине; при угле карры в 60° ширина подновки равна половине высоты подновки. Размер среза по древесине в глубь ствола в радиальном направлении называется глубиной подновки. Ширину карры определяют протяжением подновок в горизонтальном направлении (по длине окружности ствола).

Угол подновки — острый угол между линией среза и направляющим желобком или его продолжением (угол, образуемый подновкой и вертикалью). Угол подновки обычно равен 30°, а при применении химического воздействия 45°.

Угол карры — угол между двумя подновками, равен 60° или 90°, т. е. двум углам подновки: угол карры равен 2 углам подновки.

Высота заложения карры — расстояние от основания ствола до нижнего конца первой подновки.

Пауза — промежуток времени в сутках между двумя карроподновками.

Обход — очередное нанесение по одной карроподновке на всех каррах в пределах рабочего участка.

Ус — первая подновка на карре.

Ремень — живая нетронутая продольная полоса коры шириной не меньше 10 см, оставляемая между каррами.

Перемычка — промежуток между каррами по вертикали.

Нагрузка деревьев каррами выражается как отношение общей ширины их к длине окружности ствола:

$$H = \frac{nb \cdot 100}{\pi D},$$

где:

H — нагрузка дерева каррами в %;

n — число карр на дереве;

b — ширина карры в см;

D — диаметр дерева без коры в см.

Число и ширина питательных ремней по категориям подсочки приведены в табл. 21.

Промышленные способы подсочки леса отличаются один от другого размерами и положением на стволе подновок, режимом их нанесения и способами сбора живицы. В настоящее время основными способами являются ребристый нисходящий и ребристый восходящий (рис. 44).

При нисходящем способе карры на деревьях располагаются в нижнем ярусе, последовательно сверху вниз, одна под другой. Подновки наносят от желобка к краю карры. Каждую последующую подновку наносят ниже предыдущей. При восходящем способе карры располагаются в верхнем ярусе последовательно

Таблица 21

Характеристика разных способов подсочки

Способ подсочки	Шаг подновки в см	Угол карры в градусах	Глубина подновки в см	Пауза в днях		Ширина межсезонной перемычки в см	Доза химических карры в 30 см		Применение
				без выходных дней	с выходными днями		хлорная известь	серная кислота (без веса каолина)	
Восходящий ребристый	1,2	60—70	0,3—0,4	8	—	Не оставляют	—	—	За 7 и более лет рубки
(Верхний ярус двухъярусной карры)	1,2	60—70	0,3—0,4	7	—	То же	—	—	За 6 и менее лет рубки
Нисходящий рифленый	1,0	60—70	0,3—0,4	8	—	3	—	—	За 7 и более лет рубки
(Нижний ярус двухъярусной карры)	—	60—70	0,3—0,4	7	—	3	—	—	За 6 и менее лет рубки
Воздействие хлорной известью	1,6 2,0	60—70 60—70	0,5 0,5	— —	7 9	10 10	3 3	— —	Пауза может быть 7 и 9 дней, в зависимости от условий производства
Воздействие серной кислотой	4—5 6	60—70 60—80	0,2—0,3 0,2—0,3	— —	14 21	15 15	— —	1,4 1,8	Пауза в 14 дней, допускается за 1 год до рубки лесосеки

одна выше другой. Подновки наносят сверху вниз (от края к центру карры) таким образом, что каждая последующая располагается выше предыдущей.

Подсочку сосны односторонней каррой (параллелограмм) проводят таким образом, что подновки наносятся с одной сторо-

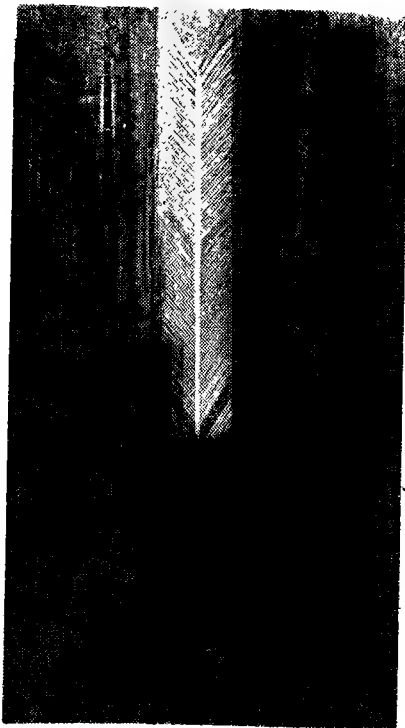


Рис. 44. Ребристая карра после двух сезонов работы

ны желобка. При этом ширина односторонней карры должна быть равна ширине двухсторонней, принятой для данной категории подсочки. При двух каррах на дереве на расстоянии 12—15 см друг от друга проводят рядом два желобка. Подновки наносят от правого желобка вправо, а от левого — влево. При трех каррах третий желобок проводят с противоположной стороны дерева на расстоянии 12—15 см от границы одной из карр. Подсочка односторонней каррой ведется по действующим схемам. При восходящем ребристом и при нисходящем методах такой способ повышает производительность труда вздымщиков и сборщиков благодаря сокращению времени на переходы.

Подсочка сосны способом экономной карры состоит в том, что наносят по одному и тому же месту два среза. Первую подновку делают глубиной до 3 мм, а вторая еще углубляет первую на 2—3 мм. Общая

глубина двух срезов не должна превышать 6 мм. Вторую подновку наносят в те же сроки, что и при обычных методах подсочки. Этот прием работы на подсочке применяется при восходящем ребристом и нисходящем рифленом методах. Расход поверхности ствола по высоте сокращается примерно в 2 раза, как это и было раньше при ступенчатых подновках. В производственных условиях разрабатываются приемы нанесения подновок без желобка (безжелобковая подсочка).

Подготовительные работы на подсочке

Принятые в подсочку сосновые насаждения разбиваются на литеры из расчета 500 карр в каждом (площадь 2—5 га). На деревьях намечают места будущих карр, размещая их по окруж-

ности ствола симметрично. Нагрузку деревьев каррами определяют в основном сроком подсочки. При 6—10-летней подсочке она составляет — 40—50%, при 3—5-летней 50—60%, при 1—2-летней до 80%, при длительной подсочке (20—30 лет) всего лишь 15—20%.

На месте будущей карры снимают скобелем наружную грубую корку до глубины, где сглаживаются трещины. Толщина оставшейся части коры не должна превышать 0,3 см. После этого посередине подготовленной карры вертикально проводят продольный желобок глубиной 3—6, шириной 7—8 мм. Длина его зависит от числа подновок за сезон и шага подновки и колеблется в пределах от 30 до 60 см. Срез должен быть гладким, без задири и отщепов, чтобы живица стекала по желобку, не задерживаясь на нем. Желобок проводят специальным желобковым хакем. Затем приступают к установке каррооборудования, которое состоит из приемника, крампона и держателей. Сначала забивают крампон под нижний конец желобка на расстоянии от него 1,5—2 см с наклоном вниз под углом 45°. Затем устанавливают держатели, на которых подвешивают приемник, обычно металлическую воронку. Реже применяются воронки или горшки из глины. Широко распространяется на подсочке установка приемников под «язычок», без держателей и крампонов по всей высоте заложения карр. На высоких каррах каррооборудование устанавливают при помощи лестниц. Ниже в табл. 22 приведены средние нормы выработки на подготовительных работах.

Первую подновку проводят вздымочным хакем после установки каррооборудования. Часто нанесение первой подновки относят к производственным работам. Для текущего контроля за учетом карр и качеством их подготовки в процессе подготовительных работ делают контрольные перечеты. Подготовленные к подсочке лесосеки разбивают на рабочие участки, величина которых при нисходящем и восходящем способах варьирует от 4500 до 8000 карр, а при применении химического воздействия, в зависимости от паузы, до 20 000 карр и более. Рабочие участки закрепляют за вздымщиками и сборщиками. Все подготовительные работы на подсочке необходимо закончить до начала производственных, чтобы не сокращать подсочный сезон, который и так короток (100—125 дней).

Производственные работы

Нанесение подновок, сбор живицы, хранение ее в лесу, транспортировка бочек с живицей к хранилищам, вывозка к местам погрузки в железнодорожные вагоны, контроль за качеством живицы и прочее — все входит в производственные работы по подсочке. С наступлением весной теплой погоды, при среднесуточной температуре 6—8°, приступают к систематическому нанесению подновок. В начале подсочного сезона подновки наносят

Таблица 2.

Средние нормы выработки на подготовительных работах

Операция	Высота карры по крапному в см	Выработка на 1 человека в день
Отведение лесосек . . .	—	3 га
Разбивка на литеры . .	—	6—10 га
Наметка карр	—	900—1500 карр
Окашивание (подрумя- нивание) длиной 60— 85 см:		
без снега	0—130	280 карр
	131 и выше	320 „
по снегу	0—130	200 „
	131 и выше	225 „
Проведение желобков:		
длиной 45—60 см .	0—280	750 шт.
	281 и выше	600 „
длиной 12—20 см .	0—280	1200 „
	281 и выше	1000 „
Разноска приемников:		
металлических . . .	—	1300 „
глиняных	—	1000 „
Установка каррообору- дования	0—180	400 карр
	181 и выше	300 „
Перечет карр	—	2000 „

реже, чем в середине лета. Пауза весной составляет 3—5 дней, летом 2—3 дня, а иногда и 1 день, в зависимости от сроков подсаживания. Подновки наносят острым резцом хака так, чтобы срез был чистым, без заусениц и вмятин. При ребристых способах срезы делают желобковатыми для стока по ним живицы в желобок.

В настоящее время для нанесения подновок применяют главным образом огибающие хаки с одним резцом для слитных рифленых карр и двумя резцами для ребристых карр. Подновки наносят движением хака от желобка к краю карры наклонно снизу вверх. Огибающими хаками проводят подновки одинаковой глубины по всей длине в силу того, что эти инструменты имеют подвижную головку.

Живицу выбирают из приемников в металлические ведра емкостью 10—12 л стальной сборочной лопаткой с барраскитом,

которым прочищают желобок от налипшей живицы. С высоких карр приемники снимают и подвешивают специальными съемниками с длинными рукоятками. Живицу собирают после четырех-восьми обходов вздымщика.

Нанесение вздымок и сбор живицы ведут планомерно по месячным графиком в течение всего подсочного сезона. Нормы выработки на производственных работах приведены в табл. 23.

Таблица 23

Средние нормы выработки на производственных работах

Операция	Высота карры по крапному в см	Выработка на 1 человека в день
Вздымка	0—180	2000
	181—280	1800
	281 и выше	1400
Сбор живицы	0—180	130
	181—280	713
	281 и выше	580

Производительность труда вздымщиков повышается при подсочке односторонними каррами (табл. 24).

Тарой под живицу служат деревянные или железные бочки, в которые перегружают ее из ведер по водосливной доске. При этом из живицы выбирают крупный сор в отстойники и сливают отстоявшуюся воду. На рабочих участках определяют содержание в живице балластных веществ (сора и воды). Полный ана-

Таблица 24

Трудозатраты и выработка вздымщиков при двусторонних и односторонних каррах

Операция	Затраты времени в секун- дах на карру		Затраты времени на односторон- ную карру в % к за- тратам на двусто- роннюю
	двусто- роннюю	односто- роннюю	

Нанесение подновок

Первое прицеливание	0,7	0,7	74
Первый срез	0,65	1,3	
Второе прицеливание	0,7	—	
Второй срез	0,65	—	
Всего	2,7	2,0	

Операции	Затраты времени в секундах на карру		Затраты времени на одностороннюю карру в % к затратам на двустороннюю
	двустороннюю	одностороннюю	
Переходы			
От среза к срезу	2,2	—	
От карры к карре	1,1	0,6	
От дерева к дереву	5,3	5,3	
Всего	8,6	5,9	69
Вспомогательная работа	1	1	
Всего основная работа	12,3	8,9	72
Косвенные затраты	1,2	0,9	75
Итого операционное время	13,5	9,8	73
Выработка в день (число карр)	2140	2980	138

лиз живицы по ТУ-10 проводят в химических лабораториях химлесхозов из проб, отбираемых при отправке живицы на заводы.

Осенью, с наступлением первых заморозков, выходы живицы на карроподновку резко падают и снижаются с 15—20 до 4—5 г. При среднесуточной температуре 6—8° подсочный сезон считают законченным. Когда последний раз выбирают живицу, тщательно очищают от барраса желобки, крампоны, приемники. С восходящих карр снимают баррас тупым скребком в хребтюг. С нисходящих карр баррас собирают в последний год работы перед рубкой.

Химические воздействия на подсочке

Одной из причин остановки смолистечения является закупорка каналов смолоходов разбухшими выстилающими клетками. Устранить это разбухание можно путем прекращения подачи воды к ним или обработкой выстилающих клеток ядовитыми веществами. Применение плазмолизирующих растворов солей и фиксирующих ядовитых веществ делает смолоходы открытыми на длительный период времени. Наиболее сильное воздействие на процесс смолыделения оказывает крепкая серная кислота (85—95%), которую наносят на срез в жидком виде или пастой, приготовленной на каолине (1 л H_2SO_4 и 1—1,2 кг каолина). Кислотная паста дольше задерживается на срезе, меньше стекая вместе с живицей, и является менее опасной в обращении. Кислотную пасту наносят на срез специальным химическим хаком

(рис. 45). Расход серной кислоты составляет 0,7—0,8 г на каждые 10 см ширины карры. В год рубки можно применять повышенную дозу сернокислотной пасты: так при паузе 14 дней до 2 г и при паузе 21 день 3 г (без веса каолина). Расход серной кислоты на карру в сезон составляет 8—12 г. При работе обычным химическим хаком с колесиковым дозатором в среднем баланс рабочего времени вздымщика складывается следующим образом (в %):

Заправка инструмента химикатом	15
Уход за инструментом	7
Переходы от дерева к дереву и от карры к карре	40
Нанесение подновок	16
Смазка подновок	12
Точка и правка резцов	4
Косвенные затраты	6

При работе с вышеуказанными химикатами норма выработки по числу карр снижается на 30—35%.

При химическом воздействии резко увеличивается (в 3—5 раз) выход живицы на подновку и возрастает производительность труда вздымщиков. При работе с пастообразной серной кислотой производительность у этих рабочих увеличивается на 70%. Передовые вздымщики Сибири и Урала, применяя пасту серной кислоты, достигли рекордной выработки — 30—40 т живицы за сезон, что в 6—8 раз превышает норму.

Химизация подсочки является основным и перспективным путем повышения производительности труда на подсочке.

В США химическое воздействие ведут 50%-ной H_2SO_4 . У нас на Украине — концентрированной серной кислотой.

Кроме серной кислоты, на подсочке применяется хлорная известь, которая широко известна как окислитель. Действие хлорной извести на целлюлозу, из которой состоят стенки эпителиальных клеток, вызывает окислительную деструкцию, вследствие чего окончание смоляного хода разрушается, сечение выходных отверстий увеличивается.

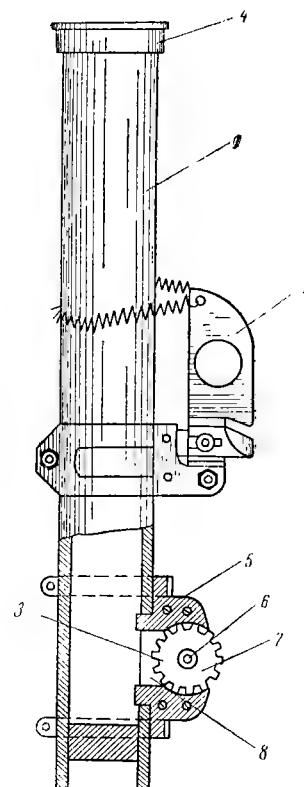
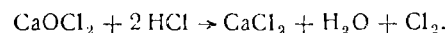


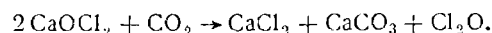
Рис. 45. Универсальный химический хак ЦНИЛХИ:

1 — ручка-резервуар; 2 — режущий аппарат; 3 — дозатор; 4 — верхняя пробка; 5 — вкладыш; 6 — ось; 7 — зубчатое колесико; 8 — щетки

Хлорную известь применяют на подсочке в виде хлорной пасты, которую получают при смешивании извести с водой в соотношении по весу 1,5:1. Смесь растирают на краскотерках или прутковых мельницах. Хлорная паста должна содержать не менее 17% активного хлора, а техническая хлорная известь — не менее 27%. Под содержанием активного хлора подразумевается количество его в весовых процентах, выделяющееся при действии на хлорную известь соляной кислоты



На воздухе хлорная известь разлагается в основном по уравнению



Хлорную пасту хранят и доставляют на рабочие участки в деревянных бочках с плотно прилегающей крышкой. Срок хранения до 2 месяцев.

Нормативы шага подновки, пауз, перемычек, доз стимуляторов и другие показатели при двух ярусах карр и для подсочки с химическим воздействием приведены в табл. 21 (стр. 199).

Химические стимуляторы (H_2SO_4 , CaOCl_2) применяются в обязательном порядке при подсочке насаждений I, II и III бонитетов за 4 года до рубки, а также при подсочке незаболоченных здоровых насаждений IV бонитета в районах Карелии, Северного Урала, Восточной Сибири, Коми АССР, Архангельской области за 2—3 года до рубки. В сосновых насаждениях степной и лесостепной зон применяется хлорная известь за 2 года до рубки.

Биостимуляторы

Важную роль в процессе как смолообразования, так и смоловыделения у деревьев хвойных пород играют фитогормоны, которые при определенных условиях увеличивают темпы физиологических процессов. Стимуляторы роста, или, точнее, обмена веществ, имеют огромное значение в жизни растений: изменяют состояние (проницаемость, вязкость) протоплазмы, усиливают приток воды к клеткам, перераспределяют питательные вещества, усиливают питание и рост нужных частей растения и т. п. В растениях встречаются такие активаторы роста: ауксин-а (аксентриоловая кислота) $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_5$; ауксин-б (аукселеновая кислота) $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4$ и гетероауксин (β -индолилуксусная кислота $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$). Для повышения выходов живицы применялись гетероауксин и синтетический препарат АНУ — α -нафтилуксусная кислота $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, в виде активной пасты, в концентрациях от 200 до 500 мг на 1 г технического ланолина. Активную пасту наносили на подновки, производимые обычным путем. Меньшие

дозы фитогормонов увеличивали выход живицы на 234%. В среднем применение активной пасты повысило выход живицы на 160%. Г. П. Гальперин указывает на возможную гормональную регуляцию процесса образования терпенов и смол в дереве.

Уже давно известно, что развитие отдельных грибов или бактерий, например *Armillaria mellea* Quel., *Fusarium laterium*, *Peridermium Pini* и др., стимулируют смолообразование у хвойных деревьев. В древесине, пораженной ими, нередко содержится в 3—4 раза больше смолистых веществ, чем обычно. Для добычи живицы может быть использован *Grapartium quercinum*, который прививается на деревьях. Этот гриб образует вздутия в виде желваков, чрезвычайно богатых живицей. Имеются указания о том, что раны на дереве, зараженном *Fusarium laterium*, не заживают и неопределенно долгое время непрерывно выделяют живицу. Предлагается вышеуказанную биологическую обработку ран применять одновременно с химическим воздействием серной кислотой или другими химикатами.

Осмолоподсочка

Осмолоподсочкой называют такой способ подсочки сосны, при котором в значительной степени просмолывается древесина (стволовый осмол). В связи с тем, что высота сосновых пней, остающихся в лесу, с каждым годом снижается и запасы пневого осмола, как лесохимического сырья для смолоскипидарного и канифольно-экстракционного производства в значительной степени сокращаются, значение осмолоподсочки сильно возрастает. Стволовой осмол в некоторых районах может стать одним из основных видов сырья для получения смоло- и канифольно-экстракционных продуктов.

Осмолоподсочные работы состоят из подготовительных, прямых и ликвидационных.

Подготовительные работы — разбивка лесосек на рабочие участки, наметка карр, устройство естественного приемника с вставкой козырька и очистка ствола от сучьев на последних годах работы. Средняя величина рабочего участка составляет 5000—7000 карр в зависимости главным образом от года работы. Сбор барраса чаще всего производит вздымщик после окончания подновки. Карру закладывают на южной стороне, а ремень оставляют на северной. Высота естественного приемника обычно 40 см. Нижняя часть его имеет порожек, образуемый запилем коры под углом 45° для сбора живицы, стекающей с зеркала приемника. Для лучшего сохранения смолистых веществ к естественному приемнику устанавливают деревянный или берестяной козырек, который уменьшает потери барраса. Средняя норма на закладке естественных приемников 300 шт. в день.

Прямые работы начинаются весной. Наибольшее количество обходов проводится в течение июля—августа. Вздымки нано-

сят косарем, имеющим форму укороченной косы. Косарь изготовлен из лучших сортов инструментальной стали. Глубина подновок 3—4 мм. Срез наносят сверху вниз по образующей ствола с наименьшим количеством срезов для каждой подновки.

Собирают баррас один раз в сезон — осенью скобелем в особый мешок из брезента, называемый хребтюгом. Сезонный выход барраса с карры в среднем за 5 лет составляет 350 г. Производительность рабочего на сборе 40—50 кг в день. По ТУ-3 Рослеспромсовета терпентин-баррас представляет собой сухую, хрупкую или густовязкую бледно-желтую массу с характерным смолистым запахом. В нем должно содержаться воды не более 8% и сора 6%, а смолистых веществ (канифоль+скипидар) 86%. В первые пять лет работы наносят по 15—10 подновок в сезон, а седьмой и восьмой годы используют для лучшего просмоления древесины. В седьмой год наносят две вздымки с шагом по 50 см каждая и снимают половину питательного ремня. В последний, восьмой год наносят одну подновку (шаг 80 см) и одновременно с этим снимают вторую половину ремня.

Стволовый осмол обычно заготавливают в первую зиму после окончания осмолподсочных работ. Стволовый осмол по качественной характеристике разделяется на смолье нормальной смолистости с содержанием канифоли от 8% и выше (на древесину 20%-ной влажности) и на смолье пониженной смолистости (7—6% канифоли).

Стволовый осмол составляет примерно половину запаса древесины на корне. С 1 га получают 25—30 мл. м³ просмоленной древесины, которая является сырьем для смолоскипидарного и канифольно-экстракционного производства.

Подсочка деревьев других хвойных пород

Потребности нашей страны в канифольно-скипидарных продуктах с каждым годом возрастают и удовлетворяются далеко не полностью. Поэтому необходимо расширять подсочку в сосновых насаждениях, для чего имеются еще большие возможности. Общая площадь спелых и перестойных сосновых насаждений по РСФСР составляет 28,6 млн га (100%), из них пригодных для подсочки 9,2 млн. га (32%), а пригодных — рентабельных 5,1 млн. га (18%). Фактически подсачивается только 1,47 млн. га, или всего лишь 5%.

Наряду с изысканием более прогрессивных способов получения живицы из сосны и энергичным продвижением подсочки в сосновые массивы севера и северо-востока СССР, необходимо брать в подсочку и другие хвойные породы. По породам насаждения в СССР можно распределить следующим образом (в %):

Лиственница	36,3
Сосна	19,7
Ель и пихта	16,5
Береза	13,5
Кедр	4,1
Осица	2,4
Дуб	1,3

Как видно, кроме сосны, имеется большое количество других хвойных пород, которые следует использовать для подсочки.

Подсочка ели. В. Е. Тищенко еще в 1895 г. указывал на то, что следует подсачивать не только сосну, но и деревья других хвойных пород, особенно ель и лиственницу.

Вопрос о подсочке ели и сборе еловой серки с поверхности стволов со случайными механическими повреждениями представляет большой промышленный интерес.

Смоляной аппарат ели отличается от смоляного аппарата сосны главным образом тем, что выстилающие клетки в смолоходах вскоре после образования одревесневают и в значительной степени утрачивают способность выделять живицу в больших количествах. Как правило, широкие срезы на еловом дереве не заливаются быстро смолистыми веществами, что приводит к усыханию древесины и поражению микрофлорой. В разное время подсочка ели производилась в Австрии и других странах. Чаще всего применяли так называемый тюрингский способ подсочки, при котором на дерево наносят узкие вертикальные срезы. Снимают только кору без углубления в древесину. Такая продольная карра имеет длину 1,5—2 м и ширину 3—5 см. Вытекающая живица засыхает на карре. Собирают ее один раз в 2 года. На дереве закладывают карры с промежутками между ними 15—20 см. С каждой карры получают в среднем за сезон 25—30 г еловой живицы следующего состава (в %): канифоли 80, скипидара 8, сора 7, воды 5.

Опытная подсочка еловых насаждений продольными каррами на протяжении 15 лет производится в Тихвинском химлесхозе (Ленинградская область). Полученные технико-экономические показатели указывают на то, что в условиях этого химлесхоза себестоимость еловой живицы в 2 раза меньше, чем сосновой.

Подсочкой ели в нашей стране занимались многие исследователи, но вопрос о промышленной подсочке этой хвойной породы не разрешен окончательно до настоящего времени.

Сбор еловой серки. Собирают ее со случайных поранений еловых деревьев. Еловая серка представляет собой твердую массу, содержащую от 3 до 10% скипидара и 60—65% нелетучих смолистых веществ. Сбирать серку можно круглый год. Наиболее

удобно собирать ее в насаждениях, где 4—5 лет тому назад проводились выборочные рубки, прокладка дорог, просек, визиров и пр. Для соскабливания наплывов смолы применяют тупые ножи, скобели или топоры. При этом делать срезы по древесине не разрешается. Кора, снимаемая вместе с серкой, не должна превышать по длине 3, ширине 2 см. С 1 га собирают около 50 кг серки. Норма сбора 10—12 кг в день на одного рабочего. Всего по Советскому Союзу заготовка серки составляет 2—2,5 тыс. т в год. Собирают ее главным образом в северных районах (Архангельская, Вологодская, Ленинградская, Кировская области и др.).

Подсочка кедра. Сибирский и корейский кедр занимает у нас большие площади. По своему анагомическому строению древесина кедр и смолоходы, находящиеся в ней, мало отличаются от сосновых. Период смолоистечения у кедр более продолжителен вследствие того, что живица медленнее кристаллизуется. При подсочке кедр подновки наносят реже, чем при подсочке сосны. Кедр подсаживают, как и сосну, ребристыми нисходящим и восходящим методами, нанося за подсочный сезон 15—20 карпоподновок. Как установлено промышленной практикой подсочки кедр в Кебезенском хмлесхозе, средний выход на карру составляет 250—300 г живицы состава (в %): канифоли 74,32, скипидара 19,54, влаги 5,19 и сора 0,95.

Кедровая канифоль по виду светлая и прозрачная, на ощупь эластичная и маслянистая. Кислотное число 130—150, число омыления 160—180, температура плавления около 50°. При нагревании выше 180° кедровая канифоль постепенно переходит в маслянистые продукты (канифольные масла), которые можно получить непосредственно из живицы. Кедровый скипидар имеет следующий состав (в %): α -пинена 67—72; β -пинена 9—11; терпеновых спиртов — около 1; присутствует также камфен и Δ^3 -карен.

Опыты по изомеризации кедрового скипидара в присутствии титанового катализатора показали возможность применения его для синтеза камфары.

Подсочка лиственницы. В Советском Союзе произрастают два вида лиственниц — сибирская и даурская. Первая распространена на северо-востоке европейской части СССР и в Сибири, а вторая в Забайкалье. Лиственница является самой распространенной у нас хвойной породой и представляет большой интерес для подсочного производства. Живица в древесине лиственницы содержится в смоляных ходах и, кроме этого, в особыхместилищах, называемых смоляными карманами. Смоляные ходы лиственницы по своему строению и по размерам подобны ходам ели. Они отличаются только тем, что часто располагаются группами по два-три и больше, образуя ряды и цепочки. Выделительные клетки смоляных ходов лиственницы меньше, чем у сосны. Они никогда не заполняют всего канала даже при мак-

симальном заполнении их водой. Оболочки выделительных клеток быстро древеснеют и утолщаются. Поэтому обычные способы подсочки сосны неприменимы для лиственницы. Главную массу живицы при подсочке этой породы получают из смоломестилищ, которые распространены по всему стволу. До настоящего времени не найдено каких-либо внешних признаков, по которым можно было бы установить наличие и расположение смоломестилищ.

Подсочку лиственницы в западноевропейских странах проводят путем высверливания буровых каналов (рис. 46).

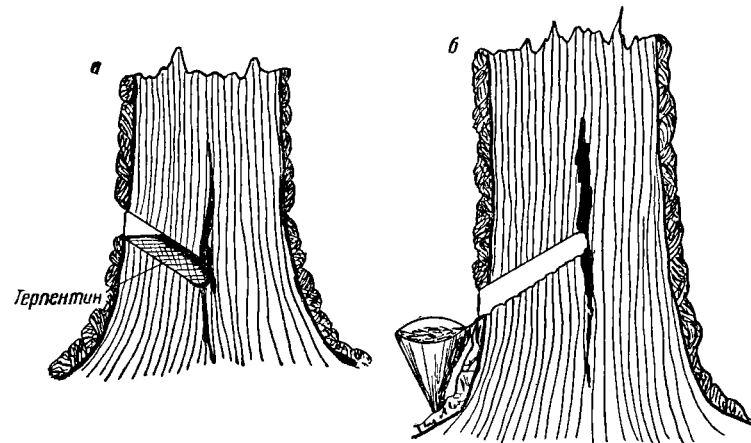


Рис. 46. Способы подсочки лиственницы:
а — тирольский; б — штирейский

В Советском Союзе разрабатывается способ подсочки лиственницы наружными ранениями.

Подсочка фисташки. Она произрастает в Средней Азии, главным образом в Узбекистане, особенно в горных районах Сурхандарьинской области и Туркмении. Фисташка культивируется для получения семян, применяемых в пищевой промышленности. На листьях фисташки развиваются галлы, так называемая бузгунча, из которой добывают ярко-пунцовую краску для ковров. Кроме этого, фисташку подсаживают. В 1958 г. Ленинградский завод художественных красок, решив сократить ввоз из-за границы дорогостоящего мастика, обратился в Министерство сельского хозяйства Узбекской ССР с предложением организовать заготовку фисташкового терпентина — ценнейшего сырья для изготовления высококачественных лаков. Подсочку фисташки проводят в Бабатагском лесхозе на деревьях, созревающих и спелых (старше 61 года) с диаметром ствола от 20 см и выше. Подсаживают мужские особи, предназначенные к перепрививке и имеющие штамбовую форму. Подготовительные работы состоят в том, что места будущих карр очищаются от мертвой

коры. Вокруг стволов посыпается ДДТ, чтобы муравьи не засоряли смолу. Для сбора терпентина устанавливаются приемники. В течение сезона на каждом дереве наносится от 5 до 15 подновок. С 2750 подсачиваемых деревьев собрано 116,4 кг смолы, в среднем с карры — 42,3 г, а с карроподновки — 4,2 г. Кроме того, собирается натечная смола, выделяющаяся от случайных поранений коры фисташки.

Кроме подсочки деревьев вышеуказанных хвойных пород, собирают еще пихтовую живицу, которая применяется в оптике. Из лиственных пород подсачиваются клен и береза для получения сахаристых веществ, которые получают в виде сиропов (65—67% сахара) после упаривания сока.

Живица, добываемая при подсочке деревьев хвойных пород, является в нашей стране основным сырьем для производства канифольно-скипидарных продуктов. Подсочка леса широко распространена и в других странах. Больших успехов в области подсочки леса достигли в Китайской и Польской Народных Республиках. Ниже приведены сведения о добыче живицы в странах мира за 1958 г. (в тыс. т):

СССР	145,2
Китай	166,0
Болгария	0,9
Польша	18,4
Итого в социалистических странах	336,5
США	127,0
Франция	65,0
Греция	37,0
Испания	47,5
Индия	17,3
Мексика	51,5
Португалия	67,0
Япония	2,6
Итого в капиталистических странах	414,9

Глава 10

КАНИФОЛЬНО-ТЕРПЕНТИННОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Общая схема переработки живицы на канифоль и скипидар

По своему химическому составу сосновая живица представляет собой раствор смоляных кислот в скипидаре. Аморфная смесь смоляных кислот вместе с неомыляемыми веществами называется канифолью. Скипидар, как вещество легко летучее, отгоняется от живицы с паром, а остаток — смоляные кислоты сплавляются и увариваются путем нагрева до 160—170°.

Переработка живицы начинается с очистки ее от механических примесей и воды, которые распределяются равномерно по

всей массе вязкой живицы. Для того чтобы очистить живицу от этих примесей, необходимо прежде всего привести ее в текучее, жидкое состояние. Для этого живицу нагревают до 90—95°, что называется на заводах плавлением. Расплавленную жирицу

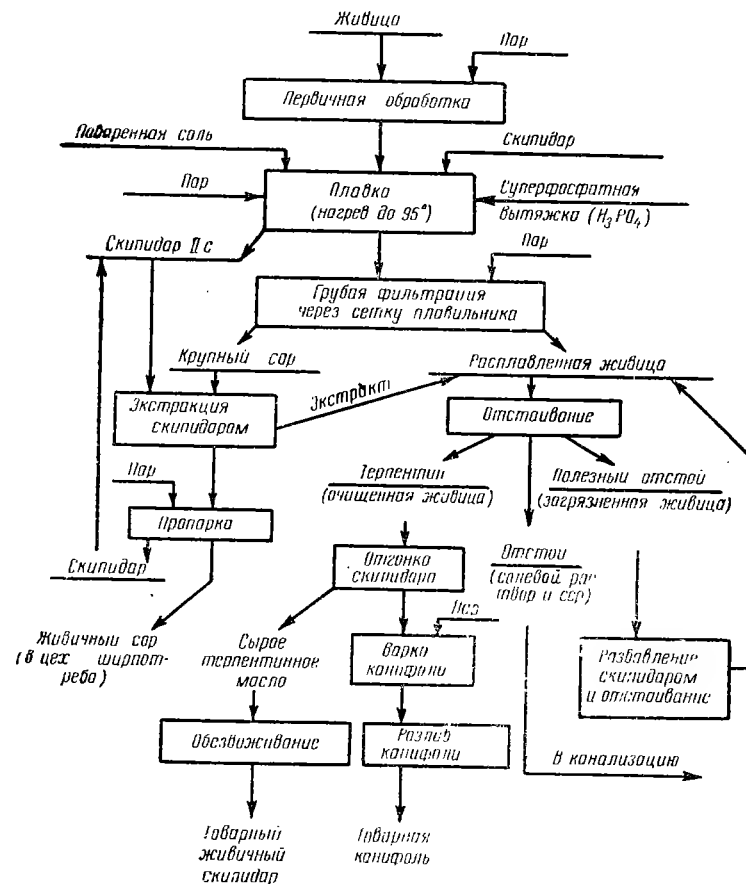


Рис. 47. Общая схема переработки живицы на канифоль и скипидар

фильтруют и отстаивают от воды и сора. В процессе получения живица часто соприкасается с металлами, особенно с железом (приемники, шнек и т. д.), и становится темной или серой в силу образования солей смоляных кислот с железом. Химическую очистку живицы проводят кислотными реагентами. От очищенной живицы (терпентина) отгоняют скипидар, а затем уваривают канифоль.

Схема переработки живицы на канифоль и скипидар приведена на рис. 47. Весь технологический процесс переработки живицы на канифоль и скипидар состоит из следующих основных

операций: 1) плавление; 2) очистка от сора и воды; 3) осветление живицы; 4) отгонка скипидара; 5) уваривание канифоли.

Плавление живицы

Под плавлением живицы понимают нагрев ее до 90—95°. При этой температуре живица становится текучей, хорошо фильтруется и перекачивается по трубам насосами. Термин плавка живицы следует считать условным, так как температура плавления смоляных кислот значительно выше (160—220°), чем нагревается живица при плавке. Здесь имеет место только растворение кристаллов смоляных кислот в скипидаре.

Плавят живицу острым паром в плавильниках, которые имеют барботер и ложное днище (рис. 48). Отфильтрованный от живицы крупный сор выгружают через боковой люк. Внутри плавильник футерован кислотоупорным цементом. Лучше изготовлять плавильники из кислотоупорной стали. При плавке живица перемешивается острым паром, что устраняет перегревы, а острый пар, конденсируясь, промывает живицу, очищая ее от водорастворимых веществ, которые темнят канифоль. В процессе плавки содержание воды в живице увеличивается до 12—15%.оборот пла-

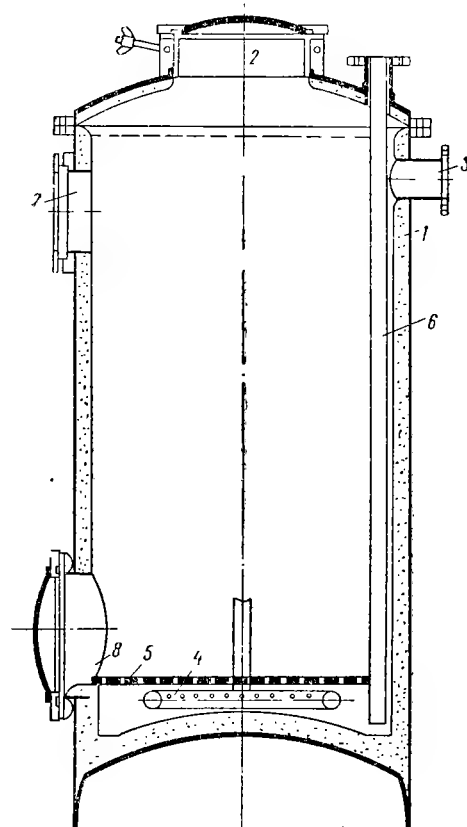


Рис. 48. Плавильник для живицы:
1 — кислотоупорная обмуровка; 2 — загрузочный люк; 3 — штуцер; 4 — барботер; 5 — решетка; 6 — пережимная труба; 7 — смотровое стекло; 8 — люк для очистки плавильника

вильника с загрузочной емкостью на 3—3,5 т живицы ($D=2$ м, $H=2,6$ м) составляет по времени (в минутах):

Загрузка живицы	5—10
Плавка	15—20
Подача расплавленной живицы в отстойники	5—10

После каждого трех-четырех плавок, в зависимости от сорности перерабатываемой живицы, плавильник чистят, т. е. сор экстрагируют скипидаром, а затем скипидар от сора отгоняют острым паром. После этого сор выгружают из плавильника и приступают к следующей плавке. Чистка плавильника занимает 60—70 мин, а среднерасчетный оборот этого аппарата равен примерно 1 часу.

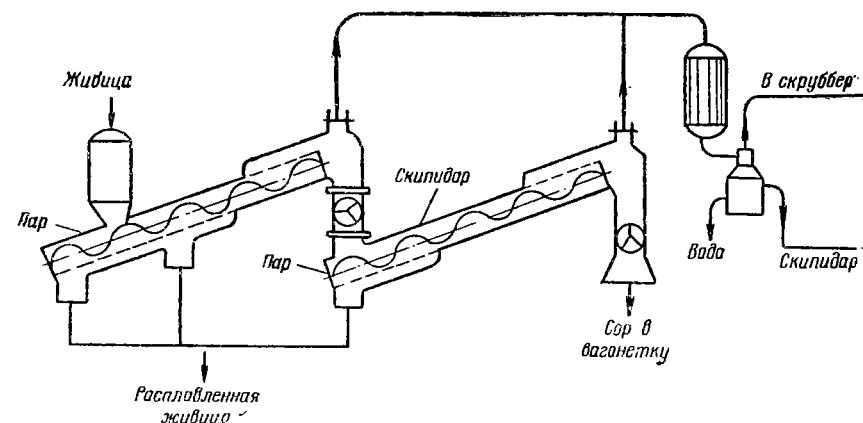


Рис. 49. Шнековый плавильник непрерывного действия

Сор, выгружаемый из плавильника, содержит 20—25% канифоли, 5—7% скипидара (от веса абсолютно сухого обессмоленного вещества). В плавильнике остается 80% сора от содержащегося в живице, а 20% уходит с живицей в отстойники. В процессе плавки вместе с парами воды при сдвиге давления уходит в холодильник около 8% скипидара (от содержащегося в живице). Расход пара на плавку составляет 100—120 кг на 1 т живицы.

Кроме аппаратов периодического действия, для плавки живицы за последнее время предлагалось много конструкций непрерывнодействующих плавильников. На рис. 49 показан плавильник, состоящий из двух последовательно расположенных шнеков. В первом из них живица плавится и стекает через отверстия в корпусе шнека в приемник, из которого отводится в отстойники. Сор подается в верхнюю часть шнека и пересыпается через секторный затвор на второй шнек. Здесь сор обрабатывают скипидаром и затем паром. Для отвода паров воды и скипидара на шнеках имеются приемники, соединенные с конденсационной установкой.

Второй тип непрерывнодействующего плавильника представляет собой наклонную трубу с барботером, к которой шнеком подается живица из приемника. В широкой трубе живицу

обрабатывают острым паром, она стекает вниз в фильтр-автоклав, из которого подается в отстойники.

Следует отметить, что до настоящего времени вопрос о непрерывной плавке живицы в заводских условиях еще не решен.

Очистка живицы от сора и воды

Крупный сор от живицы отделяется в плавильнике. От мелкого сора и воды живицу очищают путем отстаивания. Впервые этот способ применен во Франции в 1865 г. Для увеличения удельного веса живицы в нее добавлялся сероуглерод CS_2 ($\gamma=1,262$). Однако ядовитость и высокая летучесть этого вещества затрудняли использование его на заводах. Хорошим растворителем для живицы является спирт ($\gamma=0,789$), но растворимость его в воде снижает концентрацию этого растворителя при многократном обращении на производстве и вызывает необходимость укрепления его на ректификационных установках. Для искусственного увеличения разницы в удельных весах воды и живицы в последнюю добавляют скипидар, доводя содержание его до 30% (по чистой живице), и поваренную соль, чтобы образовался 10%-ный водный раствор с учетом общей влаги в живице после плавки. Значения удельных весов воды и живицы следующие:

	При температуре, °C:	
	20	90
Живица с 30%-ным содержанием скипидара	1,002	0,956
Вода	0,998	0,966
Вода с 10%-ным содержанием NaCl	1,072	1,035

При отстаивании живицы при 90—95° создается достаточная разница удельных весов, при которой живица очищается сравнительно быстро и полно. Скипидар и соль добавляются в плавильник вместе с загружаемой живицей. При отстаивании капельки воды в живице оседают вниз.

Слой живицы высотой в 1 м очищается от капелек воды за 4 часа.

Отстаивание живицы ведут в отстойниках. Вода и тяжелые земляные примеси оседают вниз. Чистая живица образует верхний слой. Между ними находится так называемый полезный отстой, который состоит из сора, воды и живицы примерно в равных весовых количествах. Полезный отстой направляется на дополнительное отстаивание, количество его обычно составляет 3—5% от живицы. Чистую живицу отводят из отстойников по отдельным трубам на переработку.

Отстойник внутри цементирован кислотоупорным материалом, а снаружи имеет хорошую тепловую изоляцию, чтобы живица при отстаивании не охлаждалась. Периодически действующий

отстойники на заводах заменяются аппаратами непрерывного действия. В первую очередь используются имеющиеся отстойники, которые коммутируются для последовательной работы с непрерывной выдачей очищенной живицы. Возможна следующая схема работы.

В первый отстойник живица поступает из плавильников. По отношению к другим он приподнят. Живица из этого отстойника

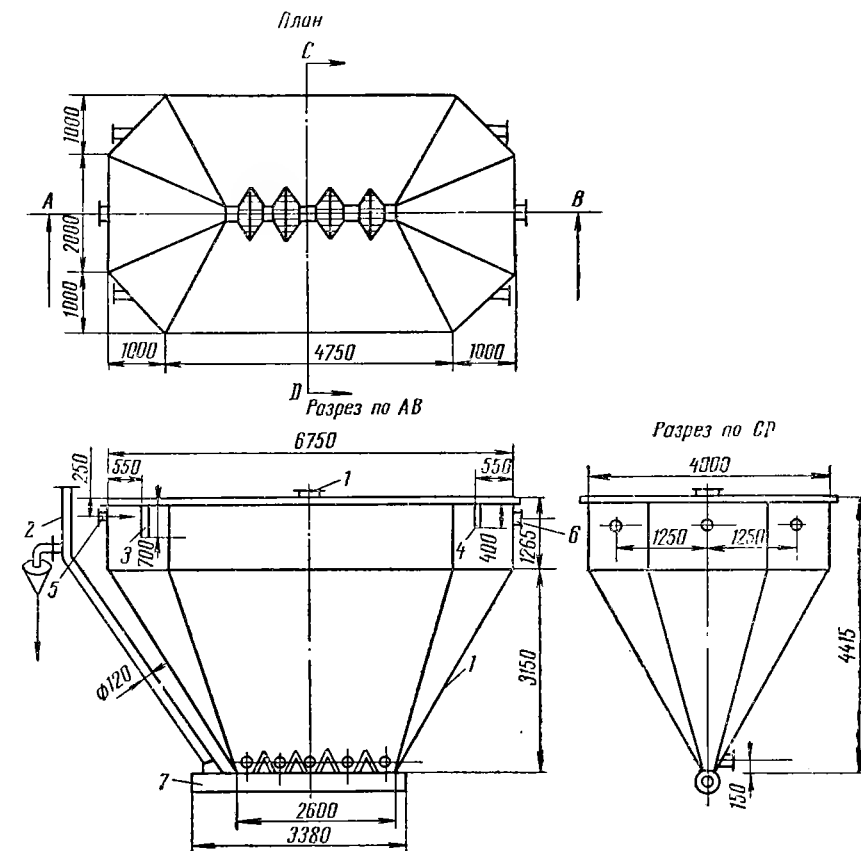


Рис. 50. Непрерывнодействующий отстойник для живицы:
1 — корпус отстойника; 2 — труба для отвода отстоя; 3 и 4 — отбойные перегородки;
5 и 6 — штуцеры для подачи и отвода живицы из отстойника; 7 — нижняя труба для отбора отстоя

поступает во второй, а из второго в третий и т. д. В отстойниках поставлены перегородки, удлиняющие путь прохождения живицы. Из конусов отстойников периодически сливается отстой.

На Нейво-Рудянском заводе в 1954 г. установлен непрерывнодействующий отстойник для живицы (рис. 50). Это прямо-

угольный сосуд с конусом внизу. Внутри отстойник цементирован, а снаружи покрыт тепловой изоляцией. Рабочая емкость отстойника 57 м³. Принцип работы его, как у флорентины. Отстой отводится по боковой трубе, которая отходит от нижней части конуса. Прямоугольная часть отстойника заполнена живицей, а конус — отстоем. Производительность отстойника составляет 180—200 т живицы в сутки. Содержание влаги в живице при очистке ее непрерывным способом понизилось с 1% до 0,7—0,5%. Внедрение непрерывного способа очистки в производство обусловило увеличение производственной мощности завода, сокращение потерь живицы с отстоем, уменьшение затрат труда на этой операции, освобождение значительной производственной площади в цехе, экономию металла и улучшение санитарных условий работы.

Из других способов очистки живицы следует указать на метод фильтрации, который применялся на наших заводах. Живицу фильтровали на рамных фильтр-прессах через хлопчатобумажную ткань. Механические примеси, в том числе и мелкий сор, оставались на рамах. После фильтрации живицу направляли на отстаивание от воды. Сочетание этих двух приемов очистки живицы дает хорошие результаты, но вызывает большие потери живицы с сором на рамах фильтр-пресса. Во Франции очищали живицу на центрифугах. Способ центрифугирования широкого распространения не получил. Предлагался способ очистки живицы прессованием на холоду, но в силу высокой вязкости живицы этот способ в настоящее время не применяется.

На ряде заводов США, начиная с 1945 г., применяют очистку живицы отстаиванием без добавки поваренной соли, считая, что соль повышает цветность канифоли, снижает поверхностное натяжение воды и препятствует разрушению эмульсий. Содержание скипидара в живице доводят до 35—45%, а температуру при отстаивании поддерживают в пределах 93—98°. Снижение разницы удельных весов фаз при этом вдвойне перекрывается уменьшением вязкости живицы. Однако при этом увеличивается расход острого и глухого пара при отгонке скипидара от живицы и повышаются потери скипидара в производстве. На американских заводах широко применяется простой способ очистки живицы путем промывки водой. Этот способ применялся на наших заводах значительно раньше, а именно в 1928—1930 гг.

Осветление живицы (очистка живицы кислыми реагентами)

Живица темнеет от соприкосновения ее с железом в процессе добычи и при транспортировке шнеками и по трубопроводам. В результате образуются следующие темноокрашенные продукты:

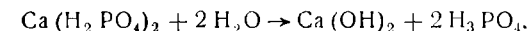
1) соли смоляных кислот с железом, т. е. резинаты типа $\text{Fe}(\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{CO}_2)_2$;

2) более сложные соединения смоляных кислот с железом в присутствии кислорода воздуха;

3) продукты взаимодействия железа с танидами, находящимися в соре живицы;

4) окисленные смоляные кислоты, которых много находится в баррасе.

Химическую очистку живицы на заводах производят суперфосфатной водной вытяжкой или непосредственно фосфорной кислотой. Суперфосфатную вытяжку получают при кипячении суперфосфата с водой в соотношении 1:1. В раствор переходит H_3PO_4 , а монокальций фосфат гидролизует по уравнению



Количество вытяжки (в л), добавляемое к живице, определяется так:

$$B = \frac{K \cdot Ж}{n},$$

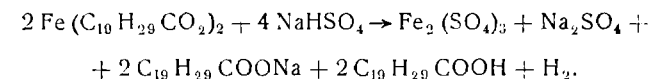
где:

K — коэффициент, значение которого при светлой живице 56, а при темной — 102;

$Ж$ — загрузка живицы в плавильник в т;

n — число миллилитров 0,5н. NaOH , пошедшее на титрование 3 мл суперфосфатной вытяжки (метилоранж).

При содержании в вытяжке 5—7% H_3PO_4 добавляют ее 30—40 л на 1 т живицы. Если применяют фосфорную кислоту, то расход ее составляет 2—2,5 кг на 1 т живицы. Смоляные кислоты, связанные с железом, выделяются в свободном состоянии. Соли железа с фосфорной кислотой бесцветны и растворимы в воде. Они отделяются от живицы вместе с отстоем. Живицу можно очищать и бисульфатом натрия. Реакция протекает следующим образом:



Выделяющийся водород перемешивает живицу, что замедляет процесс очистки ее отстаиванием. На Нейво-Рудянском лесохимическом заводе успешно проводят опыты по осветлению живицы H_2SO_4 . Однако применение этой кислоты вряд ли возможно в широких масштабах в канифольно-терпентинном производстве из-за большой коррозии оборудования. В зарубежных странах для химической очистки живицы применяется щавелевая кислота, которая образует с железом соли, нерастворимые в воде.

При очистке живицы суперфосфатом или фосфорной кислотой выпуск канифоли высшего сорта повысился до 90—95%. Баррас кислыми реагентами не осветляется.

Отгонка скипидара от живицы и уваривание канифоли

Из отстойников очищенная живица поступает в канифолеваренные аппараты. Состав очищенной живицы (в %): канифоли 70—71, скипидара 29—30, воды не более 0,5. Скипидар от живицы необходимо отгонять при умеренных температурах, чтобы избежать изомерных превращений терпенов и смоляных кислот. Кроме того, при температуре около 300° смоляные кислоты разлагаются. Скипидар отделяют от канифоли полностью, чтобы не снизить температуру размягчения продукта и не получить липкую канифоль. Начальная температура кипения скипидара 156° (α -пинен). Присутствие в скипидаре твердой фазы значительно повышает температуру его отгонки от живицы. Так, если содержание канифоли равно 20%, то начальная температура кипения скипидара составит 161°, при 50% канифоли в живице — 168°, при 70% — 179°, при 85% — 195° и т. д. Остатки скипидара будут отгоняться при температуре около 250—300°, что приведет к потемнению канифоли и понижению температуры размягчения вследствие образования жидких канифольных масел. Для снижения температуры отгонки скипидара от живицы можно применять перегонку: 1) с водяным паром; 2) под вакуумом; 3) в струе инертного газа (CO_2 и др.). На заводах скипидар от живицы отгоняют паром. В проектах новых канифольно-терпентинных заводов предполагается применять и пар и вакуум. При теоретическом насыщении паров воды парами скипидара при атмосферном давлении будет перегоняться 4 весовые части воды с 5 весовыми частями скипидара, или на 1 часть скипидара 0,8 части воды. При других давлениях будет изменяться температура перегонки и весовые соотношения.

На канифольно-терпентинных заводах отгоняют скипидар, пропуская водяной пар через живицу. Острый пар, проходя через живицу, образует благоприятные условия для испарения скипидара, который уходит вместе с парами воды. Скрытая теплота испарения скипидара сообщается глухим паром. Острый пар, если он не перегрет, практически в теплопередаче не участвует. Он хорошо перемешивает живицу и тем самым предохраняет ее от пригорания на змеевиках и содействует равномерному нагреву. На заводах для отгонки скипидара от живицы обычно применяют пар с высокой температурой (170—180°). Количество паров скипидара, которое диффундирует и уносится с парами воды, при этом увеличивается. Кроме того, при повышении температуры перегонки увеличивается парциальная упругость паров скипидара и, следовательно, уменьшается расход водяного пара. Если перегонку вести при 150°, то упругость паров скипидара будет равна 606 мм рт. ст., а паров воды 760—605=155 мм. Расход пара на 1 кг скипидара составит:

$$\frac{155 \cdot 18}{605 \cdot 136} = 0,034 \text{ кг, или соотношение воды и скипидара бу-}$$

дет 1:30. Вышеуказанные соотношения перегоняющихся воды и скипидара являются теоретическими и предельными. Практически же эти соотношения бывают меньше, так как водяной пар уходит из канифолеваренных аппаратов не полностью насыщенным парами скипидара. К мероприятиям, улучшающим насыщение паров воды парами скипидара, относятся:

1. Увеличение слоя живицы, через который проходит водяной пар. При этом повышается время контакта.

2. Уменьшение размеров пузырьков водяного пара, чтобы создать эффективность испарения скипидара. Отверстия на барботере, через который вводится водяной пар, должны быть меньше, а число их больше.

В зависимости от указанных условий эффективность перегонки чистого скипидара изменяется практически в пределах от 0,5 до 0,9. При отгонке скипидара от живицы процесс осложняется тем, что содержание скипидара в живице все время уменьшается. При этом изменяется парциальная упругость его паров и температура кипения такой смеси. Упругость паров летучего компонента над слоем жидкости (в растворе) всегда бывает ниже, чем при перегонке чистого летучего растворителя.

Наибольшее количество острого пара требуется в конце отгонки скипидара, когда упругость паров его над поверхностью живицы резко снижается. Упругость паров скипидара в конце отгонки понижается еще и потому, что при этом перегоняются более высококипящие терпены (дипентен и др.) и канифольные масла, которые имеют меньшую упругость пара, чем α -пинен, отгоняющийся вначале. Для сокращения расхода пара температуру в конце перегонки повышают до 170° и выше.

Отгонка скипидара от живицы и уваривание канифоли производится в аппаратах периодического действия — канифолеваренных кубах или аппаратах непрерывного действия — канифолеваренных колоннах.

Канифолеваренный куб (рис. 51,а) изготавливают из листовой меди толщиной 3—5 мм. Внутри он имеет змеевики, оформляемые обычно в виде нескольких секций, и барботер, уложенный по дну куба. В верхней части куба расположены каплеулавливающие устройства (отбойные тарелки) и штуцер для отвода паров в холодильник. Режим работы: куб загружают живицей до $\frac{2}{3}$ его высоты. После загрузки живицу нагревают до 105—110° глухим паром, чтобы избежать вспенивания ее при впуске в куб острого пара. При этом испаряется вода, содержащаяся в живице. По окончании подсушки в куб осторожно вводят острый пар для отгонки скипидара. За ходом отгонки наблюдают по вытекающему из холодильника конденсату. Отгонку скипидара заканчивают, когда в конденсате будет сверху тонкий слой скипидара или отдельные капли его на поверхности воды в пробе. Температуру в конце отгонки поднимают до 140—150°. Оставшуюся в кубе канифоль прогревают глухим

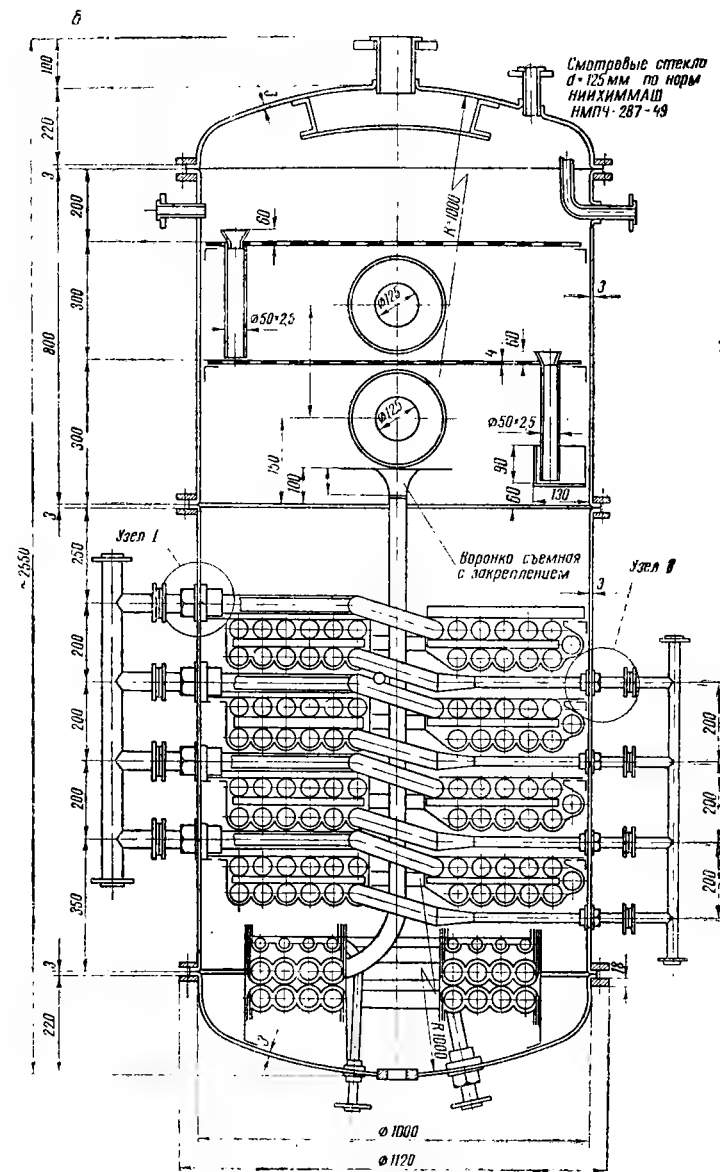
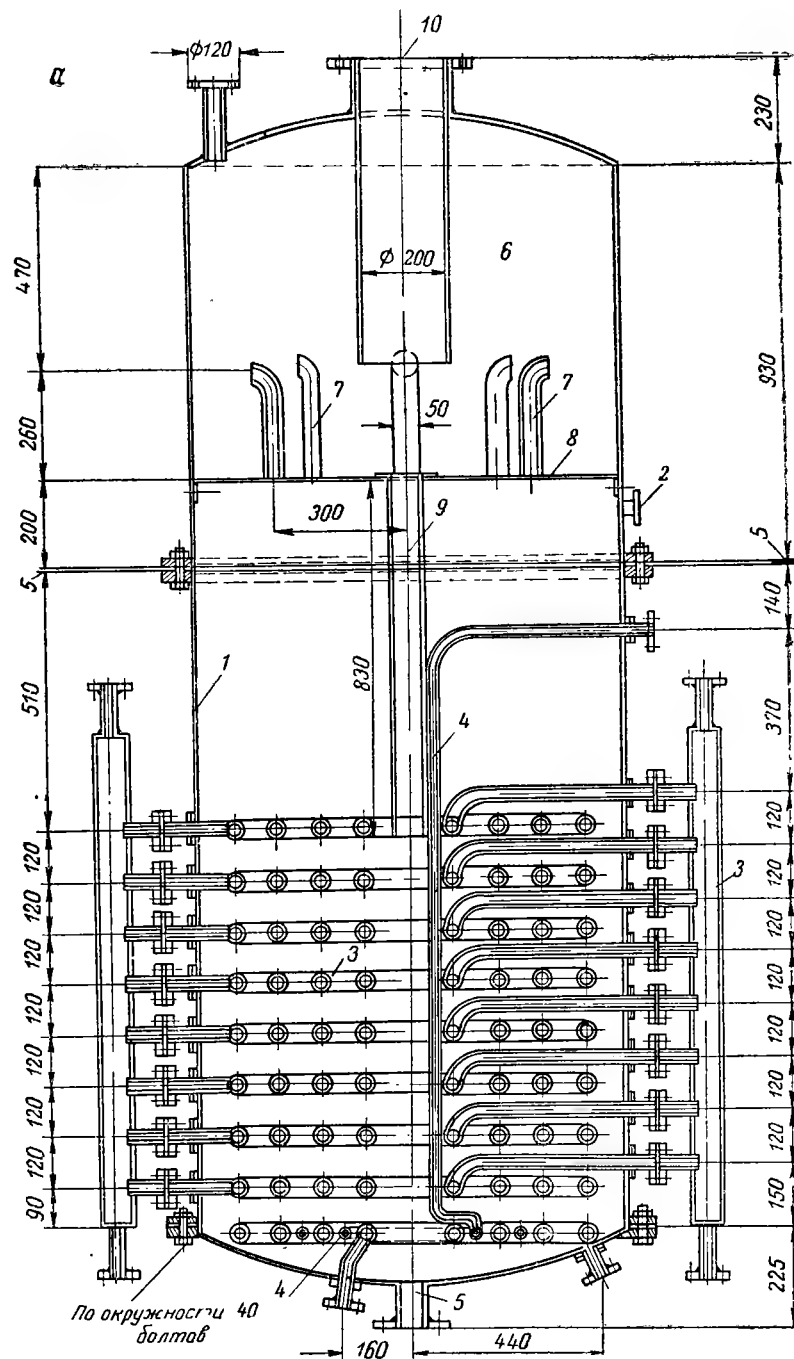


Рис. 51. Каннфолеваренный куб:

а — периодически действующий: 1 — куб; 2 — загрузочный штуцер; 3 — коллектор для глухого пара; 4 — барботер; 5 — слив каннфолы; 6 — сепаратор; 7 — трубы, ведущие в камеру сепаратора; 8 — черегорodka; 9 — труба из сепаратора в куб; 10 — штуцер для отвода паров в холодильник; б — непрерывнодействующий

паром до 160—170° и сливают в сборник. Перед сливом берут пробу канифоли из краника, по которой устанавливают готовность продукта. Оборот куба зависит от его емкости и величины поверхности нагрева. Обычно он равен 40—60 мин, если загружается 1 т живицы и змеевики имеют поверхность нагрева 7 м².

Канифолеваренные кубы в настоящее время применяются на мелких канифольно-терпентинных заводах местной промышленности, а также на Рижском, Алитусском и Тартуском заводах.

На Тихвинском лесохимическом заводе отгоняют скипидар от живицы и уваривают канифоль на непрерывнодействующем малогабаритном канифолеваренном кубе ($D=1000$ мм, $H=2500$ мм). Устройство его показано на рис. 51, б. Живица после подогревателя непрерывно поступает в верхнюю часть куба и проходит по тарелкам, на которых имеются змеевики. Острый пар подают снизу через барботер. Канифоль отводится из куба по трубе примерно на уровне ввода живицы. Штуцер канифольной трубы находится на высоте $\frac{2}{3}$ куба, чем и поддерживается определенный уровень живицы в кубе. В верхней части куба имеются отбойные тарелки, пройдя по которым пары скипидара и воды уходят в холодильник. Производительность этого куба составляет примерно 2,5—3 т живицы в час.

Более совершенными аппаратами, чем кубы, для переработки очищенной живицы являются непрерывнодействующие канифолеваренные колонны. Уже первые крупные канифольно-терпентинные заводы (1929—1930 гг.) были оборудованы этими аппаратами. Сначала применялись колонны Дюпона, в которых колпачковые тарелки сочетались с барабанами. Проходя по ним, живица нагревалась от паровых рубашек. На колпачковых тарелках отгонялся скипидар от живицы. Внизу колонны имелся барботер для впуска острого пара и змеевики для прогрева канифоли. Верхняя царга снабжалась наклонными полками для улавливания капель живицы, механически увлеченных парами. Подогретая до температуры 140—150° в подогревателе, живица поступала на первую верхнюю тарелку колонны и проходила по ней нисходящим током. Эти колонны были сложны по конструкции и малопродуктивны. К. П. Михеев упростил конструкцию французских канифолеваренных колонн, освободив их от барабанов и паровой рубашки. В колонне остались одни колпачковые тарелки, число которых увеличилось в 1,5 раза (12—14 тарелок). У колонны Михеева был подогреватель для живицы и подсушник для окончательного прогрева канифоли после отгонки летучих. В процессе широкого применения этих колонн на наших канифольно-терпентинных заводах выявились их существенные недостатки. Так как они имели змеевики только внизу, то живица, проходя по ним сверху вниз, остывала вследствие отдачи тепла на испарение скипидара. При пониженных температурах в средней и нижней частях колонн десорбция остатков скипидара водяным паром протекала медленно в силу

незначительной парциальной упругости его паров и при большом расходе острого пара. Начиная с 1953 г. проводилась модернизация канифолеваренных колонн, а именно: колпачковые тарелки, особенно в верхней части колонны, где испаряется много скипидара из живицы и, следовательно, расходуется большое количество тепла, заменены ситчатыми, на которых удобнее располагать змеевики. Живица подогревалась по всей высоте колонны. Чтобы создать одинаковую скорость паров в любом живом сечении колонны, верхняя часть ее, где испаряется основная масса скипидара, расширена с увеличением диаметра колонны с 500 до 600—700 мм.

В модернизированной колонне пары скипидара и воды с верхней тарелки уходят в дефлегматор, который представляет собой колонну с двумя колпачковыми тарелками. Пары проходят по стаканчикам и прорезам в колпачках, при этом частично конденсируются. Вместе с конденсатом отделяются от паров и капли живицы, механически увлеченные из колонны паровой смесью. В верхней части дефлегматора имеется змеевик, по которому циркулирует холодная вода, еще больше содействующая конденсации. Образовавшаяся флегма стекает на нижнюю тарелку дефлегматора. Так как флегма состоит из высококипящих компонентов скипидара, то ее целесообразно направлять в отдельный сборник. Через верхний штуцер пары скипидара и воды после дефлегматора уходят из колонны в холодильник.

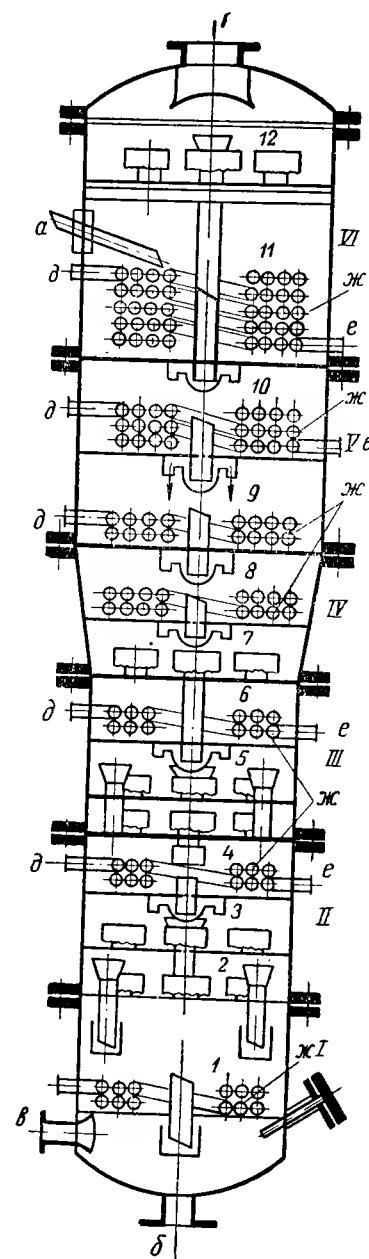


Рис. 52. Канифолеварочная колонна непрерывного действия:

1—12 — ситчатые и колпачковые тарелки; а — труба для подачи живицы; б — слив канифоли; в — ввод острого пара; г — отвод паров в холодильник; д — ввод глухого пара в змеевики или тарелки; е — отвод конденсата; ж — змеевики на тарелках

На рис. 52 схематично показаны колпачковая и ситчатая тарелки канифолеваренной колонны. При 12 тарелках в колонне они располагаются следующим образом сверху вниз: 7 ситчатых тарелок со змеевиками (1, 4, 6, 8, 9, 10 и 11-я); 5 тарелок колпачкового типа (2, 3, 5, 7 и 12-я). Поверхность нагрева змеевиков на них: тарелка 9-я 2 м^2 , а на остальных по 1 м^2 на каждой тарелке. Если колонна состоит из 15 тарелок, то они распределяются следующим образом: колпачковых 8, ситчатых 7. На ситчатой тарелке находятся змеевики, переливные трубы с колпачками. Трубы имеют внизу распределительную тарелку с четырьмя трубками для равномерной подачи живицы на следующую ниже расположенную тарелку. Пары снизу вверх про-

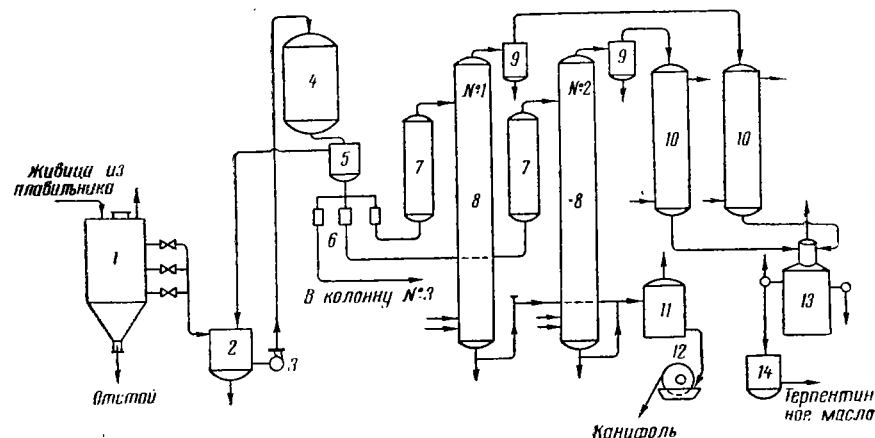


Рис. 53. Схема расположения колонн, вспомогательных аппаратов и основной коммуникации:

1 — отстойник для живицы; 2 — контрольная коробка; 3 — насос для подачи терпентина на переработку; 4 — напорный бак; 5 — БПУ; 6 — расходомеры к колоннам; 7 — подогреватели; 8 — колонны каннфолеварочные; 9 — холодильники для отбора высококипящих фракций скинпидара; 10 — холодильники к колоннам; 11 — сборник готовой каннифоли; 12 — барабан-охладитель; 13 — флорентина; 14 — сборник терпентинного масла

ходят через отверстия в ситчатой тарелке. Колпачковая тарелка обычная, как у ректификационных колонн. В результате модернизации производительность канифолеваренных колонн увеличилась почти в 2 раза (с 35—40 до 70 т живицы в сутки).

При пуске колонны нужно соблюдать следующую последовательность операций: 1) прогрев колонны глухим и острым паром; 2) заполнение колонны живицей; 3) регулировка подачи пара и живицы до получения устойчивого соотношения скипидара и воды в конденсате и качественной канифоли. При остановке колонны прекращают сначала подачу живицы, а затем отключают острый пар и сливают недovar в бочки. После этого колонну промывают скипидаром, подавая растворитель при помощи живичного насоса. Для удаления остатков растворителя

из колонны ее пропаривают острым паром. Схема колонн, вспомогательных аппаратов и коммуникаций к ним показана на рис. 53.

Опытная станция в Оласти, штат Флорида (США), рекомендует для переработки живицы колонну (рис. 54), состоящую из полой трубы с паровой рубашкой 1 и сепаратора 2. Живица, подогретая в подогревателе 3 (труба в трубе) до температуры 170—175° с давлением 3—3,5 атм, распыляется через форсунку сепаратора. Острый пар вводят в колонну через специальные насадки для создания паротерпентинной эмульсии. В сепараторе испаряется 60—70% скипидара, остальная часть — в трубе при температуре 145—150°. В нижней части полой колонны путем

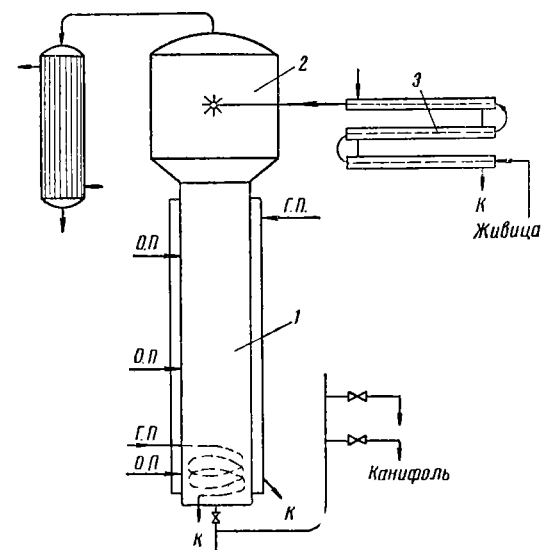


Рис. 54. Пульверизационная колонна опытной станции в Оласти (США)

обогрева глхим паром поддерживается температура 170°. Здесь из паротерпентинной эмульсии отгоняются остатки скипидара и прогревается канифоль, которая отводится из колонны через гидравлик. Наполнение колонны кольцами Рашига вызывает обильное вспенивание живицы и перебросы ее в холодильник. Пары уходят из колонны в соотношении 1:1. При этом необходимо отметить, что идея десорбции терпентина в распыленном состоянии впервые возникла в СССР. Автор изобретения В. Г. Штанагей в 1931 г. предлагал отгонять скипидар из живицы в струе острого пара, который через особую форсунку распыляет и выбрасывает живицу в специальный сепаратор. Канифоль из сепаратора сливается в трубчатку, в которой окончательно доваривается.

Переработка живицы под вакуумом

Под вакуумом живицу перерабатывают во Франции. Из 75 канифольно-терпентинных заводов этой страны 7 применяют вакуум. При снижении давления температура кипения терпентинного масла снижается:

Давление в мм рт. ст.	600	300	100
Температура кипения в °С	149,6	124,4	92,3

Это позволяет отгонять скипидар из живицы при умеренной температуре.

Как уже указывалось выше, живица представляет в основном раствор смоляных кислот в скипидаре. Температура отгонки скипидара от живицы будет всегда выше температуры кипения чистого скипидара. Для растворов невысокой концентрации повышение температуры кипения растворителя, вызываемое присутствием в нем твердой фазы, определяется следующей формулой:

$$\Delta t = E \frac{K}{M},$$

где:

E — эбулископическая константа растворителя, которую находят экспериментальным путем или теоретически

$$E = \frac{0,02 \cdot T^2}{r},$$

здесь: T — абсолютная температура кипения скипидара; r — теплота парообразования скипидара; вычисленная по формуле эбулископическая константа скипидара составляет

$$E = \frac{0,02 \cdot (273 + 156)^2}{68} = 54,1;$$

K — количество канифоли в 100 г скипидара;

M — молекулярный вес канифоли.

Установки по переработке живицы под вакуумом состоят из трубочки с сепаратором, доуваривателя и конденсационной системы, которая включает в себя поверхностный холодильник и скруббер (рис. 55). Разрежение во всей установке создается вакуум-насосом или паровым эжектором. В довоенный период опытная установка для переработки живицы под вакуумом была организована кафедрой лесохимических производств ЛТА им. С. М. Кирова на Стрельнинском канифольно-терпентинном заводе. На этой установке получалась более светлая канифоль, чем при переработке живицы без вакуума в канифолеваренных колоннах. Живицу будут перерабатывать под вакуумом на строящемся Тайшетском лесохимическом заводе.

Охлаждение и разлив канифоли

По своей химической природе канифоль, как известно, представляет собой смесь изомерных смоляных кислот, главными из которых являются абиетиновые.

С точки зрения физической структуры канифоль — это аморфное стеклообразное вещество с характерным раковистым изломом. Аморфным состоянием канифоли обуславливается однородность этого продукта, относительная низкоплавкость, легкая омыляемость и целый ряд других ее технических свойств.

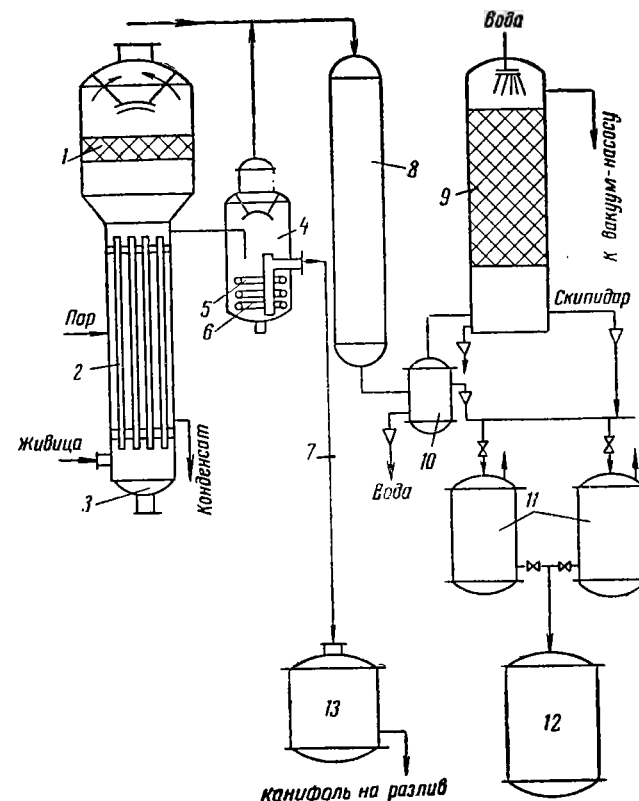


Рис. 55. Схема установки для переработки живицы под вакуумом:

1 — сепаратор с насадочной тарелкой; 2 — трубчатый испаритель; 3 — нижний коллектор для ввода живицы; 4 — увариватель канифоли; 5 — змеевик; 6 — барботер; 7 — барометрическая труба для слива канифоли; 8 — холодильник; 9 — водяной скруббер; 10 — флорентина; 11 — вакуум-приемники для скипидара; 12 — сборник для терпентинного масла; 13 — приемник для канифоли

В свете современных взглядов на аморфное или стеклообразное вещество канифоль представляет собой затвердевшую переохлажденную жидкость. Аморфное состояние канифоли объясняется тем, что образующийся в процессе ее получения сплав смоляных кислот при быстром охлаждении застывает, не кристаллизуясь. Поскольку скрытая теплота образования кристаллов при получении аморфной канифоли не выделяется, то такая

канифоль имеет некоторый избыток энергии и является системой термодинамически неустойчивой. Незакристаллизовавшаяся канифоль может перейти при определенных, главным образом температурных, условиях в более устойчивое и естественное кристаллическое состояние. В канифоли обнаруживается свойство, называемое склонностью к кристаллизации. В производственной практике с кристаллизацией канифоли чаще всего встречаются при разливе ее в тару на канифольно-терпентинных заводах или потребители при применении канифоли.

Канифоль кристаллизуется в определенных температурных пределах. Для наших отечественных канифолей зоной появления кристаллов является температура $70-120^{\circ}$. При $70-80^{\circ}$ выделяются кристаллы смоляных кислот в форме линз, при $80-90^{\circ}$ — треугольников, при $90-100^{\circ}$ — подушечек и при $100-115^{\circ}$ — прямоугольников и квадратов. Оптимальная температура кристаллизации канифоли находится в пределах $80-115^{\circ}$. Ниже 80° кристаллизация замедляется в связи с большим увеличением вязкости канифоли, а выше 150° кристаллы канифоли начинают плавиться. Для получения аморфной канифоли необходимо быстро охлаждать, переводить канифоль из жидкого состояния в твердое, когда образование центров кристаллов чрезвычайно затруднено вследствие огромной вязкости среды.

Если горячей канифолью ($160-165^{\circ}$) наполнить деревянную бочку, то в середине бочки канифоль длительное время будет находиться при температуре, благоприятной для кристаллизации. Поэтому канифоль в бочки разливали послойно. В настоящее время на заводах для разлива канифоли применяют охладитель, в котором температура канифоли снижается в тонком слое до $60-65^{\circ}$ за $15-20$ сек. Охладитель представляет собой полый медный барабан с водяным охлаждением (рис. 56). На Барнаульском канифольно-терпентинном заводе применяются барабаны, изготовленные из стали. На станине под барабаном находится ванна. Для того чтобы канифоль не застывала в ванне, по дну ее проходит змеевик глухого пара, а торцовые стенки ванны снабжены паровыми рубашками. Горячая канифоль подается в ванну по обогреваемому трубопроводу через поплавковый регулятор уровня. Вода в барабан поступает через полую цапфу по трубам, из которых разбрызгивается по внутренней поверхности барабана. Отводят воду из барабана также через полую ось, которая на середине длины барабана разделена глухой перегородкой. Барабан приводится во вращение от электродвигателя через редуктор и трансмиссию. Скорость вращения $5-6$ оборотов в минуту. Барабан соприкасается с расплавленной канифолью, находящейся в ванне. При вращении он захватывает тонкий слой канифоли, которая быстро охлаждается на его поверхности до температуры $60-65^{\circ}$ и в виде густой текучей массы (ленты) снимается с барабана специальным ножом и поступает в тару. Техническая характеристика охладите-

лей серийного выпуска: диаметр барабана 750 мм, длина 880 мм, число оборотов $4-6$ в минуту, толщина слоя канифоли на барабане $0,8-1,5$ мм. Производительность охладителя составляет $600-800$ кг/час канифоли. Продолжительность заполнения одной 200 -литровой бочки $12-18$ мин. Коэффициент заполнения бочки канифолью составляет 93% от полезного объема. Расход электроэнергии — $1,1$ кВт-ч на 1 т канифоли, а воды в 5 раз больше, чем охлаждено канифоли. Внедрение непрерывнодействующих охладителей позволило увеличить производительность труда

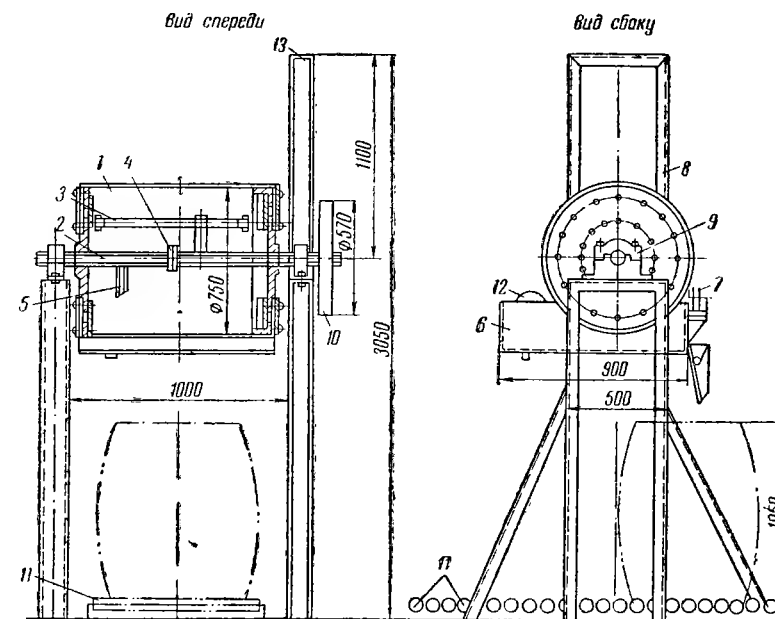


Рис. 56. Охладитель канифоли:

1 — барабан; 2 — полая ось; 3 — трубы для разбрызгивания охлаждающей воды; 4 — заглушка на оси; 5 — труба для отвода воды; 6 — приемная коробка для горячей канифоли; 7 — нож для съема охлажденной канифоли; 8 — рама; 9 — опорные подшипники; 10 — шкив; 11 — ролик; 12 — поплавок; 13 — опора подшипника трансмиссии

на 36% , в 10 раз сократить производственный цикл (с 80 до 8 часов), механизировать процесс разлива канифоли и улучшить санитарно-гигиенические условия рабочих, занятых на этой операции.

Разлив скипидара

Скипидар, отделяемый от воды во флорентинах, часто получается мутным, потому что в нем содержится эмульгированная вода. Для обезвоживания скипидар пропускают через соляно-

ватный фильтр, в котором влага впитывается поваренной солью, или отстаивают длительное время. На заводах скипидар хранят в железных, внутри цементированных цистернах, а транспортируют в железных оцинкованных бочках. По техническим условиям живичный скипидар (терпентинное масло) должен быть бесцветным или слегка бледно-желтым. Желтая окраска скипидара говорит о попадании в него канифоли при перегонке или продуктов термического разложения канифоли (канифольных масел). Иногда желтая окраска возникает как результат продолжительного действия кислорода воздуха, особенно в присутствии влаги. Красный цвет скипидара обусловлен присутствием солей или окислов железа. Он появляется сравнительно часто, так как в процессе получения скипидар соприкасается с железом. Зеленоватую окраску скипидару придают медные соли, которые попадают в скипидар при прохождении его через холодильники. Окрашенный живичный скипидар очищают перегонкой с паром или химическим способом, т. е. обработкой разбавленной серной кислотой или щелочью. Для получения бесцветного скипидара следует соблюдать технологические режимы при перегонке, а также выполнять правила хранения и транспортировки скипидара.

Канифольно-терпентинные заводы испытывают большие трудности в выпуске скипидара с 92% отгона до 170°, особенно с тех пор, как выборка живицы из приемников стала проводиться реже, чем после трех обходов вздымщика. На некоторых заводах практикуется отбор тяжелых фракций терпентинного масла путем дробной конденсации.

Технико-экономические показатели по переработке живицы на канифоль и скипидар

Продукция канифольно-терпентинных заводов условно выражается в канифольных единицах по отпускной цене канифоли и скипидара. По действующим прейскурантам цен на лесохимическую продукцию канифоль высшего сорта стоит 550 руб. тонна, первого сорта — 530 руб. и второго — 510 руб., а скипидар живичный — 510 руб. На заводах принимают для перевода канифоли и скипидара в условные канифольные единицы коэффициент 1. Тонна канифоли, как и тонна скипидара, считается за одну канифольную единицу. В среднем на канифольную единицу расходуется: живицы 1090 кг, поваренной соли 21 кг, суперфосфата 27 кг (или фосфорной кислоты 2,3 кг), пара на технологические нужды 1 т, воды 25 м³ и электроэнергии 7 кат-ч.

Себестоимость продукции канифольно-терпентинного завода в основном определяется стоимостью живицы. В табл. 25 приведены затраты в рублях на канифольную единицу по отчетным

Таблица 25

Себестоимость продукции канифольно-терпентинного завода

Статья расхода	Нейво-Рудянский завод						Горьковский завод	
	затраты в рублях на канифольную единицу							
	1956 г.		1957 г.		1958 г.		1961 г.	
	сумма	уд. вес в %	сумма	уд. вес в %	сумма	уд. вес в %	сумма	уд. вес в %
Сырье и основные материалы без учета отходов	492	96,49	493	94,46	494	94,44	506	97,31
Зарплата с начислениями	3,4	0,67	3,4	0,66	4,5	0,85	3,12	0,60
Пар	3,4	0,67	3,7	0,76	3,5	0,66	3,80	0,73
Вода	0,1	—	0,13	—	0,3	—	0,44	0,08
Электроэнергия	0,15	—	0,16	—	0,2	—	0,13	0,03
Цеховые расходы	2,1	0,41	1,7	0,33	3,2	0,61	0,79	0,15
Общезаводские расходы	7,2	1,4	7,7	1,51	12,9	2,46	2,51	0,48
Коммерческие расходы	1,9	0,36	1,4	0,28	4,6	0,88	3,21	0,62
Полная себестоимость	510	100	511	100	523	100	520	100

данным Нейво-Рудянского, Горьковского лесохимических заводов.

Как видно, около 95% себестоимости продукции падает на сырье. Извлечение смолистых веществ из живицы составляет 97—98%; канифоли 98—99% и скипидара 93—94%. До 97% канифоли выпускают высшим сортом и только около 3% первым. Из 1 т живицы получается около 750 кг канифоли и 170 кг терпентинного масла.

Глава 11

ОСМОЛ, ЕГО ЗАГОТОВКА И ПОДГОТОВКА К ЭКСТРАКЦИИ

Виды смолистой древесины-осмола

Основную массу канифоли и скипидара получают из сосновой живицы. Однако, кроме живицы, сырьем для производства канифольно-скипидарных продуктов является и смолистая древесина. В лесохимической промышленности применяется главным образом пневый сосновый осмол, которым называется ядровая часть пней и их корней. Заготавливают осмол спустя 10—15 лет после рубки насаждения. При осмоллоподсачивании получается стволосый осмол (смолье-подсочка), который перерабатывается на смолоскипидарных установках. Намечается применение его

также в канифольно-экстракционном и сульфатцеллюлозном производствах. Наравне с пневым осмолем в районах, где ведутся торфяные разработки, может иметь практическое значение болотный (глубинный) осмол. В связи с уменьшением высоты пней, остающихся на лесосеках, все большее значение приобретает свежий осмол, под которым понимают сосновые пни (ядро и заболонь) в первом классе возраста (от момента рубки до 5 лет). При соскабливании поверхностного слоя с карр получают смолистую стружку, называемую карровым осмолем. Карровый осмол можно получать из горбылей при распиловке заподсоченных бревен. Этот осмол имеет высокую смолистость (30—40%). Колодниковый и вершинный осмол встречаются редко и практического значения не имеют. Из общего количества перерабатываемой в СССР смолистой древесины 90% составляет пневый осмол и 10% стволый осмол. В 1959—1965 гг. в значительной степени расширяется заготовка и переработка смолистой древесины. Канифольно-скипидарные продукты из осмола в 1965 г. должны составить около 30% их общего производства в стране вместо 18% в настоящее время. По техническим условиям сосновый осмол должен быть очищен от заболонной древесины, гнили и песка без захвата при этом здоровой ядровой части. Горелый осмол, кроме того, очищают от обугленных частей. Осмол разделяют на куски без ответвлений. Наибольшее поперечное сечение отдельных кусков не должно превышать 35 см. В осмоле влажностью 20% на древесину содержание канифоли должно быть не менее 21% в жирном, 16% в среднем и 13% в тощем. По влажности осмол различают: сухой (не более 20% влаги), полусухой (не более 25%) и сырой (выше 25%).

Пневый осмол является своеобразным сырьем для лесохимической промышленности, которое разбросано по огромным лесным просторам нашей Родины. Он имеет незначительную территориальную плотность на лесосеках и представляет собой неконцентрированное лесное сырье. Эффективность работы канифольно-экстракционных заводов во многом зависит от радиуса подвозки пневого осмола, являющегося малотранспортбельным и чрезвычайно громоздким. Однако истощение сырьевых баз вокруг действующих заводов заставляет возить осмол на большие расстояния. Так, завод «Вахтан» (Горьковская область) получает осмол с Урала и из БССР.

Стоимость осмола непомерно высока. Она составляет около 17 руб. за 1 скл. м³ франко-биржа завода-потребителя и доходит до 70—75% себестоимости экстракционной канифоли.

Выход пневого осмола при заготовке старых сосновых пней особенно зависит от высоты их наземной части. Основную массу пневого осмола получают в настоящее время из пней, имеющих высоту после рубки насаждения 40 см и более. За последние годы высота свежих сосновых пней, остающихся на вырубках,

резко уменьшилась. По данным обследований свежих сосновых вырубок в разных географических районах, фактическая высота пней составляет в среднем 20—15 см. Эта высота пней несколько больше, чем должна быть по инструкциям лесозаготовителей, но совсем недостаточна для того, чтобы из этих свежих сосновых пней получился в будущем спелый пневый осмол. При современной механизации лесозаготовительных работ вполне возможно спиливание стволов под самые корни, заподлицо с землей. Высокие пни на лесосеках затрудняют работу тракторов и лебедок на трелевке леса. Поэтому низкие пни необходимы для успешного проведения механизированной трелевки, что увеличивает к тому же выход деловой древесины на 1—2%.

Таким образом, высота сосновых пней будет и в дальнейшем уменьшаться, чтобы увеличивался выход деловой древесины. Низкие обгнившие пни через 10—15 лет на облесившихся и поросших травой или мхом лесосеках сравняются с землей, их не найдешь, так как к моменту спелости останется только одна корневая часть пней. Выход осмола из корневых остатков таких пней будет резко снижен, а обследование и учет сырьевых осмольных баз при таком положении будут значительно усложнены. Кроме того, необходимо отметить, что старые пни без ствольной наземной части труднее корчевать, так как необходимо вытаскивать из земли каждый корень в отдельности. Корневой осмол будет еще более разбросанным по лесосекам и более дорогим.

Все это настойчиво ставит вопрос об укреплении и расширении сырьевой базы быстро развивающегося канифольно-экстракционного и смолоскипидарного производства, об изыскании новых источников смолистой древесины.

Одним из наиболее доступных и реальных видов смолистого сырья для производства канифоли, скипидара и смолы являются свежие сосновые пни, которые остаются в лесу на вырубках, как отход лесозаготовок. Использование их в производствах химической технологии древесины имеет в настоящее время ряд следующих преимуществ перед пневым сосновым осмолем:

1. Заготовка свежих пней спустя 1—2 года после рубки насаждения или в одном потоке с лесозаготовками, что вполне возможно весной, летом и осенью, дает возможность механизировать корчевку и разделку осмола и широко использовать лесозаготовительную технику, в первую очередь тракторы для корчевки и электропилы для разделки пней. Это резко сократит трудоемкость осмолзаготовительных работ и понизит их стоимость. Свежий осмол, заготовленный в одном потоке с лесозаготовками механизированным способом, будет одинаков по цене с дровяной древесиной.

2. Механизированная корчевка и разделка старых сосновых пней всегда приводит к повреждению молодого подроста на

облесившихся обычно к тому времени лесосеках и ограничивается состоянием лесовозобновления.

В интересах охраны подроста при его полноте выше 0,6 допускается исключительно ручное корчевание, при полноте до 0,6 — ручное и взрывное и только при полноте 0,4 и ниже разрешается механизированный способ заготовки осмола. Однако таких лесосек встречается мало.

Научно-исследовательские работы по механизации осмологотовок дают основания полагать, что в ближайшее время будет полностью механизирован весь трудоемкий осмологотовительный процесс, так как без этого не удастся удовлетворить все возрастающую потребность в осмоле со стороны лесохимической промышленности.

3. Разрыхление почвы при корчевке содействует лесовозобновлению (усиливается аэрация и т. д.).

Корни деревьев, а особенно пни часто служат убежищем для вредных насекомых, возможность размножения которых устраняется с удалением пней. Пни — это отходы, вредящие здоровью наших лесов.

Лучшим санитарным мероприятием является удаление пней с вырубленных лесосек. После выкорчевывания свежих пней можно применять рыхлительные орудия на лесовосстановительных работах. Как разрыхление почвы при корчевке, так и быстрое удаление пней с вырубленных площадей улучшают лесовозобновление и способствуют лесокультурным мероприятиям.

4. Выход свежего осмола при сплошной корчевке ошкуренных пней повышается в 3—4 раза, а при выборочной — в 1,5—2 раза по сравнению со старыми сосновыми пнями.

Свежий осмол становится концентрированным сырьем в лесу с высокой территориальной плотностью, что также повышает производительность труда рабочих-осмологотовителей, уменьшает радиус подвозки этого громоздкого сырья, удешевляет осмол. Применение свежих сосновых пней значительно снизит основные затраты на технологическое сырье, топливо и другие энергетические средства, на долю которых приходится на лесохимических заводах около $\frac{3}{4}$ всех издержек производства.

5. Вывозка свежего осмола к железнодорожным станциям, а также и трелевка его в лесу проводятся механизированными способами по транспортным путям лесозаготовителей.

6. При использовании свежих пней сокращаются или даже совсем исчезают расходы на изыскание и обследование сырьевых баз для канифольно-экстракционных и смолоскипидарных заводов. Полностью отпадают затраты на освоение этих сырьевых баз (строительство лесных дорог, мостов, железнодорожных веток, жилых и служебных помещений, противопожарная профилактика и т. д.).

7. Содержание смолистых веществ в свежем осмоле выборочной корчевки в Свердловской и Горьковской областях соот-

ветствует пневому осмолу тощей и средней категорий. Содержание канифоли в нем составляет 13% на древесину 20%-ной влажности.

8. Отработанная (обессмоленная) древесина из свежих сосновых пней является более качественной, чем из спелого пневого осмола, для производства древесно-стружечных плит, различных картонов, полуцеллюлозы и т. д. Щеп из спелого пневого осмола, как правило, служит только топливом на канифольно-экстракционных заводах или используется весьма ограниченно в качестве добавки к балансовой древесине (до 50%) при изготовлении изоляционных плит.

9. Переработку свежего осмола можно вести комплексно на канифольно-изоплитных заводах, эфирно-изоплитных (при щелочной экстракции смолистых веществ), канифольно-целлюлозных комбинатах, где обессмоленная щеп будет заменять дефицитную балансовую древесину. Экономический эффект такого комплексного использования соснового осмола виден прежде всего из того, что стоимость балансовой древесины в 3—4 раза дороже, чем дровяной, которую заменяет обессмоленная щеп из старых сосновых пней.

Смолистые вещества из свежего осмола можно извлекать не только из щепы бензином, но и в процессе размалывания осмольной древесины, а также из волокнистой массы, при сульфатной варке целлюлозы, при импульсной экстракции и др.

Применение свежего осмола в производствах химической технологии древесины расширяет их сырьевую базу и в значительной степени увеличивает выпуск лесохимических продуктов. Свежий осмол как отход лесозаготовок является ценным промышленным сырьем для получения канифоли, таллового масла, смоляных и жирных кислот, скипидара, флотационного масла, древесно-волокнистых пластиков, картонов, целлюлозы, бумаги и других предметов народного потребления. Задача заключается в том, чтобы не оставлять в лесу этот отход лесозаготовительной промышленности, а использовать его в народном хозяйстве. В настоящее время установлено, что ядро сосновых пней и корней сразу после рубки деревьев содержит такое же количество смолистых веществ, как и ядро старых пней, простоявших на лесосеке 10—15 лет. Смолистость в пнях за период «созревания осмола» увеличивается вследствие отделения (отгнивания) малосмолистой заболони, которая составляет 50—65% от объема пней. Поэтому средняя смолистость молодых пней не превышает обычно 5—7%, а у старых пней, когда отгнила заболонь, она достигает 30—40%. Однако содержание смолистых веществ в ядре сосновых пней по высоте наземной части и длине корней далеко не одинаково. Наиболее смолистой частью ядра пней является корневая шейка. Исследуя сосновые пни некоторых районов Урала, В. С. Васечкин обнаружил, что смолистость ядра на высоте 25 см от корневой шейки составляет только 50%

от смолистости его в месте расчленения на корневые отроги. Содержание летучих в верхней части пня значительно падает в силу испарения их в окружающую среду как через боковую, так и через торцовую поверхность. Скопление смолистых веществ в ядре шейки объясняется, очевидно, тем, что нижняя часть пней хуже прогревается солнцем, отличается извилистым расположением трахейд, которое и задерживает дальнейшее движение вниз смолистых веществ. В. А. Высоцкая в ядре свежего пня на уровне шейки нашла 75,05% смолистых.

Смолистость заболони в свежих сосновых пнях может быть повышена путем искусственного просмоления методом ошкуривания. Обработка пней производилась нами весной в период 1948—1953 гг. в Горьковской, Брянской, Ленинградской, Архангельской областях. Было ошкурено свыше 4 тысяч сосновых пней. Исследование древесины ядра и заболони этих пней доказывает, что в первый и второй годы после ошкуривания в пнях, как правило, значительно увеличивается содержание смолистых веществ в заболони. Вместо обычных 2—2,5%, содержание канифоли в ней поднимается до 5—7% в течение первого года просмоления и до 12—16% во второй год. При этом смолистость ядра не изменяется как у ошкуренных, так и у контрольных пней. Неизменным остается и смолосодержание заболони корней. В ошкуренных пнях просмолается только заболонная древесина ствольной обтесанной части в связи с образованием смолистых веществ в свежих сосновых пнях, которые в первые 3—5 лет после рубки насаждения проявляют определенную жизнедеятельность. У свежих пней смолоаппарат находится в рабочем состоянии и вполне способен вырабатывать и выделять живицу. Ошкуривание активизирует смолообразующую и смолывыделительную деятельность смоляных ходов сосновых пней. Живица образуется из запасных питательных веществ (крахмал, жиры и др.), которые находятся в клетках живой заболонной древесины пней и корней.

У ошкуренных сосновых пней смолистые вещества выделяются на поверхность древесины с обнаженными смолоходами и просмоляют заболонь в силу тех же причин, которыми объясняется в настоящее время образование и выделение смолистых веществ при подсочке многих хвойных пород (сосна, ель, лиственница, кедр и др.) и накапливание смолы в сосновом дереве при осмоллоподсачивании. Еще более интенсивно происходит просмоление заболони у ошкуренных на корне сосновых стволов.

Ошкуривание сосновых деревьев за 1—3 года до их рубки является эффективным способом просмоления заболони. Пни, остающиеся после этого на вырубках, даже при сплошной корчевке представляют собой стандартный пневый осмол, по категории смолистости — тощий и средний.

За 2—3 года искусственного просмоления смолосодержание ошкуренных деревьев возрастает в 4—6 раз по сравнению со

смолистостью неошкуренной заболони, доходя в среднем до 8—15%. Ошкуривание свежих сосновых пней и стволов на корне в комлевой части дает возможность через 1—2 года после вырубki насаждения получать так называемый скороспелый осмол без удаления заболони, с содержанием канифоли по ОСТ 13—15% (на навеску древесины 20%-ной влажности).

Выход скороспелого осмола, как показывают опытные корчевки пней, проводившиеся в Вахтанском (Горьковская область) и Навлинском (Брянская область) лесхозах, составляет 30—40 *скл. м³* с 1 га сосновых вырубok, т. е. в 3—4 раза больше, чем обычно заготавливается старого пневого осмола.

Уменьшая выход этого осмола, т. е. выборочно корчуя ошкуренные пни, можно снимать с лесосеки кондиционный пневый осмол средней и жирной смолистости по ОСТ.

Трудовые затраты на ошкуривание свежих пней и сосновых стволов на корне незначительны. В среднем один рабочий обтесывает острым топором 100 пней за день. Механизация этой операции значительно повысит производительность труда.

Первая промышленная партия свежего осмола (520 *скл. м³*) была заготовлена в Брянской области (Навлинский леспромхоз) путем выборочной взрывной корчевки пней с содержанием заболони в них 40%.

Эта партия свежего осмола переработана на Новобелицком лесохимическом комбинате. При этом с 1 *скл. м³* получено: канифоли 33,2 кг, скипидара 10,6 кг, флотационного масла-сырца 1,5 кг, при фактической норме выходов из старых пней в этот период: канифоли 38 кг, скипидара 9,6 кг, флотационного масла 1,2 кг.

В заводских условиях смолистость свежего осмола составила 13% (канифоли на древесину 20%-ной влажности) при содержании скипидара 3,57% (среднее из 123 анализов). Отработанная щепка имела остаточную смолистость 3,16%, коэффициент извлечения смолистых веществ 78,8% (по канифоли).

Измельчение свежего осмола, экстракцию щепы и переработку мисцеллы проводили по типовым режимам, установленным для обычного пневого осмола. При этом все технологические аппараты работали без заметных отклонений. Канифоль из свежего осмола выделяется быстрее и полнее, чем из старого пневого осмола. Время экстракции, как показывают наблюдения за кинетикой экстрагирования, сокращается примерно на 1,5—2 часа, что дает возможность увеличить число экстрактооборотов в единицу времени, а выпуск канифоли и скипидара количественно доводится до выходов из старых пней.

Из отработанной щепы в заводских условиях получены пористые древесно-волоконистые изоплиты по типовой рецептуре и режиму для обычной балансовой древесины, удовлетворяющие требованиям технических условий на эту продукцию. Как известно, отработанная щепка пневого осмола из старых пней не

годится для производства изоляционных плит и применяется только в качестве добавки к балансовой древесине в количествах, не превышающих 50% древесной массы.

Канифоль, полученная из свежих сосновых пней, содержит 20—25% жирных кислот и меньше, чем экстракционная, окисленных веществ (1,2%).

Эти свойства придают канифоли из свежих пней особую ценность при использовании ее в жировой промышленности (варка мыла) и в производстве пленкообразующих веществ (лаки и олифа). При вакуумной разгонке этой канифоли фракция жирных кислот может быть индивидуализирована и еще более полно использована в нашем народном хозяйстве.

Положительный опыт заводской переработки свежего осмолы позволяет рекомендовать его как смолистое сырье наравне с другими видами смолистой древесины для более широкого использования в лесохимической промышленности.

Способы заготовки пневого осмолы

Заготовка осмолы состоит в том, чтобы извлечь пни из земли, очистить их от гнили и грунта, расколоть крупные куски, опилить корни. Получившиеся поленья уложить в поленницы или в кучи в зависимости от учета осмолы (объемный, весовой). Для заготовки осмолы применяются три способа: ручной, взрывной и машинный. При любом из них самой трудоемкой и тяжелой операцией является извлечение пня из земли. Сосна на песчаных почвах часто имеет стержневой корень (редьку), глубоко уходящий в землю. Сосновые пни корчевать труднее, чем пни других хвойных и лиственных пород. Свежие сосновые пни с живой корневой системой корчуются значительно труднее, чем старые. Величина усилия, необходимого для извлечения пня из земли, возрастает не в прямой пропорции к увеличению диаметра пня. Так, при увеличении диаметра пня в 2 раза усилие возрастает в 3—3,5 раза. На тяжелых глинистых почвах необходимы значительные усилия, чтобы выкорчевать пень. На суглинках и супесях корчевать легче. На песчаных почвах требуются наименьшие усилия.

Зависимость величины максимального сопротивления пня при корчевке от его размеров выражается формулой

$$P_{max} = k \sqrt{d^3},$$

где:

k — опытный коэффициент для сосновых пней — 0,07, березовых — 0,06, осиновых — 0,05;

d — диаметр пня в шейке.

Ручной способ применяется при небольших объемах производства. Пень окапывают и подрубают толстые боковые корни. После этого вагой извлекают пень из земли, запрокидывая его

на бок. Раскалывают пень вручную, обрубают мелкие корни, очищают от гнили и земли. Осмол выкладывают в поленницы. При корчевке пней образуются ямы, их засыпают землей. Работы ведутся бригадно, обычно 3—5 человеками. На заготовку 1 скл. м³ осмолы требуется 0,6—0,8 чел.-дня.

При взрывном способе пни извлекают из земли с помощью газов, образующихся при взрыве. В качестве взрывчатых веществ на осмолзаготовках применяют аммоналы или аммониты, которые состоят в основном из аммиачной селитры (80—87%). Под пень пробуравливают бурку, в которую вводят

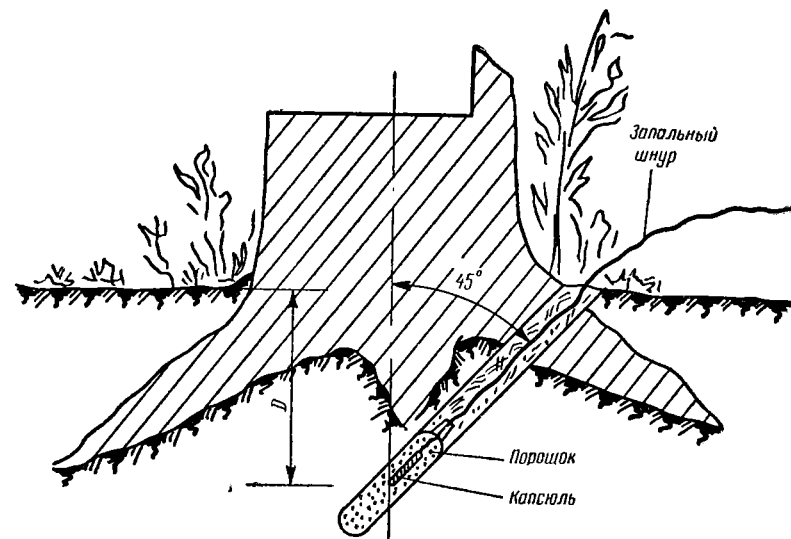


Рис. 57. Пень, подготовленный к взрыву

боевой заряд. Он состоит из аммонита, обычно называемого в практике порошком, капсюля-детонатора и запального шнура. На рис. 57 показан пень, подготовленный к взрыву. При нормальной величине заряда пень выбрасывается из земли и раскалывается на две-четыре части. Допускается, чтобы поленья разлетались на 10—15 м. Осмол разделяют на месте бензопилами «Дружба» или после трелевки его в кучи — электропилами. Трелевка неразделанного осмолы позволяет сосредоточить в летний период больше внимания на корчевке пней, а разделять окуренный осмол можно и зимой.

Если учесть все трудовые затраты, связанные с доставкой взрывчатых веществ на участки работ, а также хранением его в лесу на специальных складах, то норма выработки на человеко-день по сравнению с ручной корчевкой возрастает всего лишь на 10—15%. Расход взрывчатых материалов составляет в среднем на 1 скл. м³ осмолы: порошка 3 кг, капсюлей-детона-

торов 8 шт., запального шнура 7 м, бумажных пакетов под порошок 8 шт.

Заготовку осмола взрывным способом ведет бригада, в которую входит бригадир-взрывник, два-три разделщика, два трелевщика, рабочий на засыпке ям и рабочий на патронировании и охране взрывчатки. Стоимость взрывного осмола часто бывает выше, чем при ручной заготовке, но, несмотря на это, взрывной способ широко применяется в промышленности, так как он облегчает труд рабочего.

Машинный способ заготовки осмола пока не применяется, так как все многочисленные корчевальные машины только извлекают пень из земли вместе с корнями и грунтом. Последующие работы становятся от этого более трудоемкими и их приходится выполнять вручную. Как правило, спелый осмол заготавливают спустя 15—20 лет после рубки насаждений на уже облесившихся лесосеках. Корчевальные машины, ходовой частью которых является чаще всего трактор, повреждают насаждения. Машинный способ корчевки пней широко применяется в нашем народном хозяйстве, когда необходимо пни только извлечь из земли (расчистка свежих вырубков под пашню, луг и пр., прокладка лесовозных трасс и т. д.).

Машинный способ может найти применение для заготовки свежего осмола в одном потоке с лесозаготовками, если будет обеспечена последующая механизированная разделка осмола. В США основную массу пневмо осмола заготавливают корчевальными машинами. На расколке осмола применяют взрывчатые вещества.

О весовом учете осмола

До последнего времени учетной единицей осмола является складочный кубометр. Куски осмола не имеют правильной формы и укладка поленниц (штабелей) осмола бывает неодинаково плотной, хотя коэффициент полноты и принимается равным 0,5. В 1 *скл. м³* осмола может содержаться разное количество смолистой древесины. Кубометр крупноразделанного осмола (куски больше 35 см по ширине) весит 400 кг, а кубометр мелкоразделанного осмола при такой же смолистости и влажности (куски меньше 15 см) весит только 200 кг. Объемный вес осмола зависит от смолистости и влажности и определяется по формуле

$$\gamma_{ос} = \frac{C_a \cdot \gamma}{100} + \gamma,$$

где:

C_a — смолистость осмола и влажность, вычисленные по отношению к абсолютно сухой и обессмоленной древесине;

γ — объемный вес абсолютно сухой древесины.

По данным автора, для абсолютно сухой обессмоленной осмольной древесины $\gamma_o = 0,436$; для осмола средней смолистости $\gamma_c = 0,649$; и для жирного осмола $\gamma_{ж} = 0,771 \text{ г/см}^3$.

Объемный вес осмола складывается как бы из двух величин: объемного веса абсолютно сухой древесины и веса смолистых веществ и воды, находящихся в порах древесины.

Так как промышленный осмол, перерабатываемый на канифольно-экстракционных заводах, значительных колебаний по содержанию смолистых веществ не имеет (15—20%), то в большой степени при всех прочих равных условиях вес складочного кубометра осмола во многом зависит от влажности древесины. Для приемки пневмо осмола по весу на биржах заводов установлен следующий вес 1 *скл. м³* (в кг) осмола в зависимости от влажности (в %):

Влажность	Вес
10—20	330
21—30	370
31—40	420

Соответственно 1 т осмола эквивалентна: 3; 2,7 и 2,4 *скл. м³*.

Хранение осмола на биржах

При весовом учете осмола железнодорожные вагоны, в которых он перевозится, по прибытии на биржу канифольно-экстракционного завода взвешивают на вагонных весах до разгрузки и после разгрузки. Таким образом устанавливают весовое количество осмола. На железнодорожных платформах перевозить осмол, как огнеопасный груз, не разрешается. Лучше иметь вагоны с отъемной крышей, тогда разгружать можно кранами. В обычный товарный вагон помещается 25—26 *скл. м³* пневмо осмола, а в 4-осный — около 50 *м³*.

После выгрузки из вагонов осмол собирают козловым краном с грейферным устройством в кучи размером у основания 10—15 м и высотой 10—12 м. В измельчительный цех осмол при кучевом хранении подают цепным транспортером (осмолотаской). Использовать узкоколейный путь с вагонетками для этих целей нерационально, так как это связано с большими трудовыми затратами при ручной загрузке вагонеток осмолем и при ручной подаче его на рубительную машину.

Для сокращения трудовых затрат на осмолзаготовках в лесу можно поставлять на биржу осмол лесной разделки, который перед измельчением необходимо очищать и формировать по размерам загрузочного патрона рубительной машины. Для очистки осмола от гнили и земли можно применять пневматическую обработку или обмывку водой.

На осмольной бирже соблюдаются все меры противопожарной безопасности. Между кучами или штабелями осмолы оставляют проезды для пожарных машин.

Подготовка осмолы к экстракции

Смолистые вещества обычно извлекают из осмольной щепы. Для измельчения осмолы в щепу применяют дисковые, реже барабанные рубительные машины. Так как растворитель проникает в древесину главным образом через торцовую поверхность, то измельчают ее поперек волокон, чтобы больше вскрыть трахеид и смоляных ходов. Однако перерезать древесину поперек волокон под прямым углом невыгодно из-за большого расхода энергии. По исследованиям Тиме, коэффициент сопротивления резанию для дубовой и березовой древесины перпендикулярно волокнам составляет 5 кг/мм^2 , а под углом 45° — $3,5 \text{ кг/мм}^2$. С уменьшением угла наклона ножа к полену растет сопротивление трения резака, так как увеличивается поверхность трения. Поэтому поленья осмолы измельчают в щепу под углом, близким к 45° .

Дисковые рубительные машины широко применяются для измельчения балансы и древесных отходов в целлюлозной и гидролизной промышленности. Основной частью такой машины является стальной диск, неподвижно укрепленный на стальном валу, который вращается в трех подшипниках. В радиальных направлениях на диске расположены прорезы, в которых закреплены стальные ножи. Диск заключен в кожух. На кожухе имеются дверцы для смены ножей. Осмол подают в машину через загрузочный патрон, установленный к плоскости диска под углом 45° и с наклоном вперед приблизительно на 23° . При вращении диска ножи, выступающие над его поверхностью, измельчают поленья, которое надвигается на диск по наклонному патрону. При отрубе поленья упирается в контрнож. Образовавшаяся щепа проходит через прорезы на другую сторону диска и воздушной струей, создаваемой имеющимися на диске лопатками, выбрасывается по трубе в циклон.

Наиболее часто на канифольно-экстракционных заводах для измельчения осмолы применяют рубительные машины БДР-28. Производительность этих машин составляет $18\text{--}20 \text{ скл. м}^3$ осмолы в час. Зимой при переработке мерзлого осмолы производительность машин снижается до $12\text{--}15 \text{ скл. м}^3$, так как ножи быстрее затупляются и сменять их приходится несколько раз в смену, а летом реже.

Для повышения производительности создают дисковые рубительные машины с 10 (и более) ножами, которые обеспечивают получение однородной щепы, поэтому отпадает необходимость в дезинтеграторе.

Кроме вышеуказанных дисковых рубительных машин, появились в последние годы многоножевые, например рубительная машина системы «Норман», которая имеет 16 ножей. Эта машина отличается от других конструкцией диска и ножей. Они имеют винтообразную поверхность, что гарантирует более мягкий и ровный срез. Измельчаемая древесина (баланс, осмол) все время находится под действием не менее двух ножей. Резание происходит не по вертикальной поверхности, а по ходу винта. Диск установлен на радиально-сферических роликовых подшипниках. Ножи закреплены шайбами и болтами. Выступы ножей регулируются болтами или путем заливки прокладок баббитом.

Техническая характеристика машины

	I	II
Диаметр диска в мм	1270	1680
Сечение загрузочного патрона в мм	250×250	360×420
Производительность в $\text{м}^3/\text{час}$	35–45	100
Число оборотов диска в минуту	730	590
Минимальная мощность в квт.	60–90	100–350
Вес машины в т	5	9

На этой машине можно получить щепу до 20 мм длиной. Там, где нужна равномерная щепа и не требуется сортировка, применяют эту рубительную машину. На дисковых рубительных машинах получается щепа неодинакового по длине волокна размера. Кроме того, она содержит много мелочи и пыли. Поэтому из циклона щепу подают на сортировку, где разделяются крупные и мелкие частицы. Применяются сортировки плоские и барабанные. Плоская вибрационная сортировка состоит из двух сит с разными ячейками. Сита расположены наклонно друг над другом и приводятся в движение коленчатым валом или эксцентриком. При работе сортировки щепа постепенно перемещается по ситам. Через верхнее сито с ячейками 21 мм проходит щепа нужных размеров вместе с пылью и мелочью. На этом сите отделяется крупная щепа, которая направляется на измельчение. Пыль и древесная мелочь отсеивается от щепы на нижнем сите, которое имеет ячейки 4 мм.

Барабанная сортировка состоит из наружного кожуха и двух сетчатых барабанов, насаженных на наклонный вал. При вращении всей системы щепа постепенно передвигается по стенкам барабанов. Внутренний задерживает крупную щепу, а наружный — пригодную для экстракции. Щепу подают в барабанную сортировку через питатель. Фракции щепы транспортерами подаются по назначению. Крупная щепа дополнительно измельчается на молотковых мельницах. Ротором этой машины является вал с дисками, которые скреплены болтами. На болтах подвешены била. При вращении свободно висящие била отбрасыва-

ются центробежной силой по радиусу и измельчают щепу, проходящую через мельницу. В нижней части кожуха имеется колосниковая решетка с расстояниями между колосниками в 14 мм. Крупная щепа поступает в мельницу сверху, а после измельчения отводится снизу из-под колосниковой решетки. Прямоугольные била своими гранями не только разбивают щепу, но и режут ее. После молотковой мельницы щепа снова поступает на сортировку.

Запас щепы перед экстракционной установкой сохраняется в бункере, который изготовлен из конструктивной стали или железобетона. Внизу как прямоугольные, так и цилиндрические бункера имеют конус с задвигающимся отверстием. Емкость

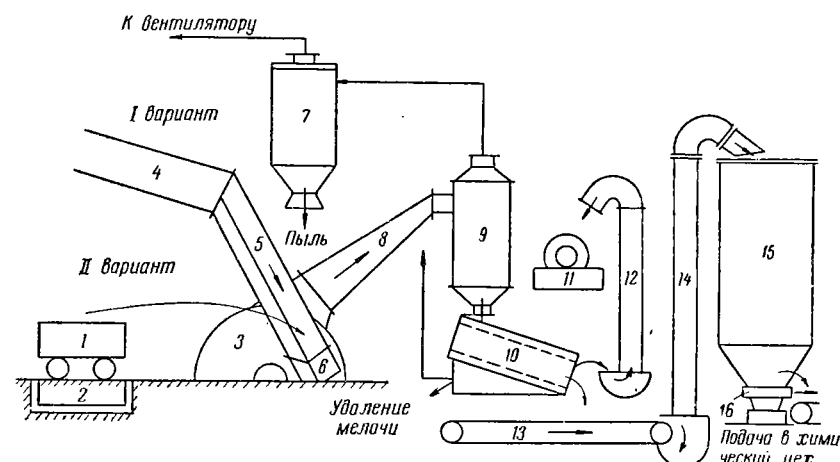


Рис. 58. Схема подготовки пневмо осмола к экстракции:

1 — вагонетка с осмолем; 2 — весы; 3 — рубительная машина; 4 — осмолотаска; 5 — лоток; 6 — патрон рубительной машины; 7 — пыльная камера; 8 — соединительная труба; 9 — циклон; 10 — сортировка; 11 — молотковая мельница; 12 — элеватор; 13 — горизонтальный транспортер; 14 — элеватор; 15 — бункер для щепы; 16 — дисковый питатель

бункера рассчитана на сменный или двусменный запас щепы. При хранении щепы слеживается, образуя своды, что затрудняет выгрузку ее из бункера. Подают щепу на транспортеры через дисковый питатель, который устанавливается под конусом бункера.

Транспортировка щепы от рубительных машин до бункера и из бункера на экстракцию, равно как и удаление обессмоленной щепы из цеха, производятся скребковыми и ленточными транспортерами, а для передачи вверх применяются ковшовые элеваторы и пневматические транспортеры.

Выбор того или иного вида транспортировки осмольной щепы определяется сложностью устройства этих механизмов и расходом энергии.

Пневматический транспорт, кроме высоких затрат энергии, обуславливает потери скипидара, если перемещается неэкстрагированная щепа. Поэтому применение его ограничивают подачей отработанной щепы в котельную или на дальнейшую переработку.

Общая схема подготовки осмола к экстракции приведена на рис. 58. В нее включена подача осмола с биржи в измельчительный цех, а также перемещение щепы между аппаратами и подача ее в экстрактор.

Глава 12

КАНИФОЛЬНО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ ПРОИЗВОДСТВО

О теории экстракции смолистых веществ из древесины

Экстракция смолистых веществ из древесины является процессом сложным и мало изученным. Чтобы извлечь смолистые вещества из осмольной щепы, растворитель должен прежде всего проникнуть внутрь щепы. После растворения смолистые вещества продвигаются изнутри щепы к ее поверхности. После этого происходит диффузия смолистых веществ из раствора, вышедшего на поверхность щепы, в растворитель, окружающий щепу.

Каждый из этих элементарных процессов обуславливается физико-химическими законами.

Растворитель (бензин) внутри осмольной щепы проникает под действием капиллярных сил, электрокинетического потенциала, возникающего при движении жидкости в капиллярах, и силы диффузии паров растворителя, диффундирующих в воздух, находящийся в порах древесины. Кроме того, может иметь место сорбция растворителя древесиной, а также давление вне древесины, которое может быть не только гидростатическим, но и созданным, например, насосом при подаче растворителя на экстракцию. Под действием этих сил растворитель и продвигается внутрь щепы по порам древесины. Проникает растворитель в щепу по капиллярам и движению его подчиняется законам ламинарного движения жидкостей.

Смолистые вещества растворяются в растворителе внутри сосновой древесины и распределяются в нем в основном по закону молекулярной диффузии. Как показывают исследования, избирательная сорбция растворителя — бензина или смолистых веществ древесиной отсутствует. Скорость растворения смолистых веществ будет прямо пропорциональна: а) величине поверхности смолистых веществ, которая зависит от степени смолистости древесины и других особенностей размещения в ней смолистых веществ; б) градиенту диффузии, который зависит от концентрации раствора, и в) температуре. Скорость растворения обратно пропорциональна вязкости растворителя, в свою очередь

уменьшающийся при повышении температуры. Необходимо иметь в виду, что растворимость смолистых веществ не одинакова. Например, смоляные оксикислоты почти не растворяются в бензине, а сравнительно хорошо растворяются в бензиновых растворах канифоли. В. И. Чудинов и С. Я. Коротов установили, что лучшую экстрагирующую способность имеет бензиновый раствор смолистых веществ концентрацией около 40 г канифоли на 1 л. Растворение смолистых веществ начинается с момента проникновения к ним первых порций растворителя и происходит при продолжающемся поступлении растворителя, что вызывает изменение концентрации и вязкости растворов.

Смолистые вещества изнутри древесины двигаются к поверхности щепы по капиллярам, заполненным растворителем, в силу молекулярной диффузии, а также под действием осмотического давления, которое развивается в порах древесины вследствие проникновения к смолистым веществам паров бензина.

Факторы, влияющие на процесс экстракции

На ход экстракции влияют многие факторы, которые учитываются в производственных условиях. Главными из них являются следующие.

1. Размер щепы. Чем мельче щепа, тем больше общая суммарная поверхность ее, которая соприкасается с растворителем. Ускоряет процесс экстракции измельчение древесины поперек волокон, так как при этом перерезается большое количество трахеид и смоляных ходов, по которым растворитель быстрее проникает внутрь щепы. Однако получение мелкой щепы удорожает процесс измельчения осмола, а большое количество древесной мелочи и пыли затрудняет проникновение растворителя в массу щепы, забивает коммуникации на экстракционных установках.

Как правило, на канифольно-экстракционных заводах осмольная щепа должна быть не больше 15—20 мм по волокну. На Новобелицком лесохимическом комбинате следующий состав щепы по размеру: больше 15 мм 18,5—11,5%, 9—15 мм 50—42%, 6—9 мм 25,4—21,5%, 4—6 мм 13—9,2%, 2—4 мм 6,5—2%, древесная мелочь 1,2—0,8%.

При определении степени измельчения щепы необходимо иметь в виду дальнейшее использование ее после экстракции. При получении древесно-волоконистых плит требуются определенные размеры, чтобы не снизилась прочность вырабатываемых материалов.

2. Температура в основном положительно влияет на процесс экстракции. Она повышает экстрагирующую способность растворителя, что облегчает диффузию. Но, кроме того, температура при экстракции повышает активность растворителя и по отно-

шению к другим компонентам древесины. Вместе со смолистыми веществами в раствор переходят таниды, белки и пр. Высокая температура способствует окислению смоляных кислот с образованием темноокрашенных продуктов. Все это снижает качество получаемых канифоли и скипидара.

Обычно температура на экстракционных установках, работающих без избыточного давления, определяется температурой кипения растворителя. Для бензина она составляет в среднем 100°. При батарейно-противоточном способе экстракции, где применяется избыточное давление, поддерживается более высокая температура в экстракторах (120—150°).

3. Давление ускоряет пропитывание щепы растворителем, но замедляет выход смолистых веществ изнутри щепы к их наружной поверхности. Высокое давление при работе на огне и взрывоопасном растворителе требует особой герметичности и прочности аппаратуры. Поэтому считается целесообразным повышать давление в экстракционных батареях только до 2—4 атм. Гидравлическое сопротивление, препятствующее извлечению смолистых веществ из древесины, при этом еще заметно не проявляется. Представляет практический интерес чередование давления в аппаратах с вакуумом.

4. Влажность древесины имеет большое значение в процессе экстракции. Если применяется неполярный растворитель, например бензин, то влага препятствует проникновению его внутрь щепы, диффузия смолистых веществ замедляется, и время экстракции увеличивается. Лучше извлекать смолистые вещества из воздушно-сухого осмола (с влажностью около 20%). При большей влажности осмол следует подсушивать в экстракционных аппаратах, путем кипячения растворителя, вместе с парами которого отгоняется и влага из щепы.

5. Циркуляцию растворителя по экстракционным аппаратам создают при помощи насосов. Значение циркуляции в процессе экстракции велико. Если растворитель, окружающий щепу, находится в покое, концентрация смолистых веществ в растворителе, содержащемся в щепе, и в растворителе, соприкасающемся со щепой (пограничный слой), быстро выравнивается. Дальнейший переход смолистых веществ из щепы в раствор замедляется. При циркуляции же растворитель со щепой соприкасается с меньшей концентрацией смолистых веществ, чем в растворителе, который находится в щепе. Возрастает градиент концентрации и, следовательно, увеличивается скорость диффузии смолистых веществ.

В процессе экстракции необходимо обеспечивать хорошую циркуляцию растворителя.

6. Смолистость осмола. Количество смолистых веществ, переходящих из щепы в раствор, и скорость процесса экстракции зависят от исходной смолистости древесины. Чем богаче смолистыми веществами щепа, тем больше их будет извлечено, так

как остаточная смолистость щепы после экстракции одинакова при тощем, среднем и жирном осмоле.

Количество извлеченных смолистых веществ выражается через коэффициент извлечения (в %)

$$K_{\text{изв}} = \frac{X_c - X_o \cdot 100}{X_c},$$

где: X_c и X_o — содержание канифоли в щепе (в % от абсолютной сухой обессмоленной древесины) соответственно до экстракции и после нее.

Обычно на заводах перерабатывают пневый осмол с содержанием канифоли 15—18% (на древесину 20%-ной влажности), а остаточная смолистость в отработанной щепе составляет 4—6% (на абсолютно сухую обессмоленную древесину).

7. Время экстракции. Количество извлеченных из осмола смолистых веществ зависит от длительности процесса экстрагирования. Количество смолистых веществ, переходящих в раствор в единицу времени, не одинаково в течение периода экстракции. Вначале, когда разница в концентрациях смолистых веществ в щепе и растворителе значительна, процесс диффузии идет скорее, и в единицу времени в раствор переходит много смолистых веществ. В конце, когда градиент концентрации снижается, количество извлекаемых смолистых веществ становится все меньше и меньше.

Таким образом, процесс экстракции имеет асимптотический характер: скорость экстрагирования, непрерывно уменьшаясь, стремится к нулю. Если процесс экстракции приостановить, то в раствор перейдет меньше смолистых веществ. Если же процесс затянуть по времени, то добавочное незначительное количество смолистых веществ не будет компенсировать расходы по проведению экстрагирования (расход пара, электроэнергии, потери растворителя, износ аппаратуры, рабочая сила и др.). Конец экстракции устанавливают по экономической целесообразности. Обычно время экстракции в заводских условиях составляет от 5 до 8 часов при батарейно-противоточном методе.

8. Растворитель. В химической промышленности в качестве растворителей применяются многие органические жидкости. Основные требования, которые предъявляются к растворителям в канифольно-экстракционном производстве: а) высокая растворяющая способность по отношению только к смолистым веществам и полная индифферентность к другим составным частям древесины; б) низкая удельная теплота испарения, определяющая расход пара при перегонках; в) относительно низкая температура кипения и в то же время далекая от начальной температуры кипения скипидара, что облегчает отгонку растворителя от мисцеллы; г) при перегонках с паром важно, чтобы растворитель не смешивался и не растворялся в воде; д) химическая стойкость растворителя при многократном обращении его в про-

изводстве; е) отсутствие токсичности и коррозирующих свойств по отношению к металлам; ж) малая летучесть и негорючесть, взрывобезопасность; з) невысокий удельный вес; и) доступность по цене и широкая распространенность при массовом производстве.

В канифольно-экстракционном производстве наиболее широко распространен бензин БР-1 и БР-2 с температурой кипения в пределах от 80 до 120° (ГОСТ 443—56). Бензин относительно дешев, хорошо растворяет нормальные смоляные кислоты. Хорошо отгоняется из щепы с паром и из мисцеллы.

К недостаткам бензина относятся следующие: плохо растворяет окисленные смоляные кислоты, что снижает при экстракции суммарный выход смолистых веществ; растворимость окисленных продуктов повышается в канифольных растворах бензина; кроме того, бензин является очень огнеопасным растворителем.

Пятидесятилетняя промышленная практика применения бензина как на наших отечественных канифольно-экстракционных заводах, так и на зарубежных, убеждает в том, что он является пока наиболее рентабельным и целесообразным растворителем для извлечения смолистых веществ из древесины.

Бензин БР-1 и БР-2 в основном состоит из нормального гептана, имеет удельный вес 0,74, теплоемкость 0,46 ккал/кг·град, теплоту испарения 70 ккал/кг, теплопроводность 0,13, растворимость в воде 0,08%. Пары бензина в 2,7 раза тяжелее воздуха, стелются понизу, заполняя в первую очередь в производственных помещениях приямки, траншеи для труб, тоннели для транспортеров и т. д. Содержание паров бензина в производственных помещениях не должно превышать 0,3 мг/л воздуха.

Хорошим растворителем смоляных кислот является скипидар. При его применении можно в значительной степени упростить переработку мисцеллы, но при длительном нагревании этот растворитель легко изомеризуется и полимеризуется в продукт с плохой растворяющей способностью. Кроме того, скипидар является очень дорогим по сравнению с растворителями из нефти.

Бензол и толуол обладают высокой растворяющей способностью по отношению к смоляным кислотам. Эти растворители дороги, пределы взрываемости в смеси с воздухом у них шире, чем у бензина, а пожарная опасность еще больше.

Этиловый спирт хорошо растворяет смолистые вещества, но при разбавлении водой его растворяющая способность быстро падает. Вследствие полной растворимости его в воде затрудняется регенерация. Этот растворитель широко применяется в лабораторной практике.

Хлорированные углеводороды — дихлорэтан и трихлорэтилен имеют высокую растворяющую способность по отношению к смоляным кислотам. Они негорючи, нерастворимы в воде и легко

перегоняются с паром. Недостатком их является ядовитость и высокая стоимость. Тем не менее эти растворители широко применяются в химико-фармацевтической промышленности и представляют практический интерес для канифольно-экстракционного производства. Содержание паров дихлорэтана в рабочих помещениях не должно превышать 0,05 мг/л воздуха, т. е. в 6 раз меньше, чем допустимая норма для бензина.

Бутиловый спирт хорошо растворяет нормальные и окисленные смоляные кислоты. Этот весьма активный растворитель менее токсичен и летуч по сравнению с бензином. Он применяется в смеси с бензином для извлечения окисленных продуктов из старого осмола и еловой серки. К недостаткам бутанола как растворителя относится значительная растворимость его в воде (до 8%), что вызывает необходимость регенерации бутанола из флорентинных вод. Бутиловый спирт имеет высокую теплоту испарения (138 ккал/кг) и температуру кипения (118°). А это повышает расход пара на переработку осмола.

Серный и петролейный эфиры в производственных условиях для извлечения смолистых веществ из осмольной щепы не применяются. Они широко используются в лабораторной практике для проведения разных анализов со смолистыми веществами.

По исследованиям В. Н. Козлова и И. П. Коленко, самую высокую экстрагирующую способность имеет бутанол и спирто-бензольная смесь, хотя разница в количестве извлеченных смолистых веществ (как это наблюдали авторы) у всех растворителей незначительна.

Способы экстракции

В промышленной практике применяются три основных способа экстракции: периодический, батарейно-противоточный и непрерывный. При каждом из них можно экстрагировать смолистые вещества при атмосферном или повышенном давлении, низкой или повышенной температуре, с циркуляцией, рециркуляцией растворителя или возвратом его в аппарат при дефлегмации и т. д.

Периодический способ

Сущность этого способа состоит в том, что порцию сырья заливают растворителем. В течение определенного времени растворитель настаивают на сырье. Смолистые вещества из осмольной щепы переходят в раствор, образуя мисцеллу. Аппараты, в которых происходит извлечение экстрактивных веществ, называются экстракторами. Они представляют собой цилиндрические сосуды с верхним и нижним конусами, с верхней и нижней горловинами для загрузки и выгрузки щепы. Если экстракцию ведут с подогревом, то внутри экстрактора имеются

змеевики для нагрева растворителя и щепы. Чтобы щепы не попадала на змеевики, устроен внутренний нижний конус, или ложное днище, по всему сечению экстрактора, а для выгрузки щепы есть боковой люк. Часто подогрев циркуляционных растворов производят в выносных подогревателях, которые придают каждому экстрактору. В верхнюю горловину вставлен сетчатый патрон для предохранения коммуникации от древесной пыли, которая отмывается от щепы растворителем или уносится с паром при отгонке влитанного растворителя от щепы.

Для более полного извлечения смолистых веществ проводят пять-шесть последовательных экстракций. Две-три последние экстракции предназначены для того лишь, чтобы смыть с поверхности щепы смолистые вещества, которые были извлечены при первых экстракциях из внутренних мест. В итоге получается большой объем мисцеллы со сравнительно низким содержанием смолистых веществ.

Более эффективной является экстракция с возвратом растворителя на орошение щепы. Такой прием работы называется дефлегмационным способом экстракции. При этом способе сокращается время оборота экстрактора до 8—10 часов и расход пара на переработку мисцеллы, так как концентрация смолистых веществ в ней повышается до 70—80 г/л вместо 50 при периодической экстракции настаиванием.

Батарейно-противоточный метод экстракции

При этом способе растворитель непрерывно проходит через несколько последовательно соединенных экстракторов, которые называются батареей. Растворитель подают в экстрактор со щепой, уже подвергавшейся экстракции. Она содержит незначительное количество смолистых веществ и обрабатывается чистым и, следовательно, наиболее активным растворителем. Проходя по батарее экстракторов, растворитель насыщается смолистыми веществами и выходит в виде мисцеллы из того экстрактора, в который загружена свежая щепы. При движении растворителя по батарее по принципу противотока создаются благоприятные условия для извлечения смолистых веществ. Экстрактор, в который подается растворитель, называется хвостовым, а тот, из которого сливается мисцелла, — головным. В хвостовом экстракторе давление составляет 4—5 атм и поддерживается наиболее высокая температура растворителя (130—140°). Первоначально растворитель подогревают в батарейном подогревателе или теплообменнике, который устанавливается после батарейного насоса, подающего растворитель на экстракцию. При движении по экстракторам растворитель подогревается в выносных подогревателях, которые имеются у каждого экстрактора. В головном экстракторе, а также и в первом от него при переработке влажного осмола щепы подсушивается путем кипя-

чения канифольных растворов в этих экстракторах. Вместе с мисцеллой из головного экстрактора выходят пары воды и растворителя. Пары от мисцеллы отделяются в сепараторе. Из хвостового экстрактора, отключенного от батареи, сливают обратный слив, в котором содержится 8—10 г/л канифоли. Обратный слив снова подают на экстракцию в хвостовой экстрактор в первую половину рабочего периода, когда головной экстрактор со свежей щепой заполняется протекающими по батарее канифольными растворами (мисцелла в это время не сливается). Во вторую половину рабочего периода в батарею подают рабочий растворитель и сливают из головного экстрактора мисцеллу с содержанием канифоли 70—90 г/л. Количество мисцеллы 1,5—1,8 т с 1 м³ щепы, находящейся в экстракторе (жидкостной модуль по мисцелле 1,5—1,8). После слива растворителя отключенный от батареи экстрактор ставят на отдувку растворителя, впитанного щепой. Отдувку производят острым паром, как и в периодически действующих экстракторах. Щепу загружают в экстрактор с ленты транспортера, а выгружают в бункер, из которого отработанная щепка поступает на дальнейшую переработку или используется в качестве топлива в котельной для получения пара.

Схема экстракционной батареи с основной коммуникацией приведена на рис. 59. Число экстракторов в батарее от 6 до 10. При большом числе экстракторов в батарее создается значительное сопротивление для передвижения растворителя и требуется высокое избыточное давление, при котором замедляется процесс экстракции в силу большого гидравлического сопротивления, преодолеваемого веществами при выходе их из щепы. В настоящее время на канифольно-экстракционных заводах применяют батареи из 6 экстракторов, разделяя батареи из 10 экстракторов и устанавливая 2 дополнительных аппарата. При батарейно-противоточном методе экстракции получают более высокий коэффициент извлечения смолистых веществ, а именно: 80—85%, вместо 75—80% при периодической экстракции; более концентрированную мисцеллу, при этом уменьшается количество растворителя, находящегося в производстве, и сокращается время экстракции.

Суточный график работы экстракционной батареи показан на рис. 60. Если батарея состоит из 10 экстракторов, то обычно 7 из них участвуют в экстракции, 2 находятся под отдувкой растворителя и 1 на вспомогательных операциях — под выгрузкой и загрузкой. Оборот экстрактора: загрузка 15—20 мин, экстракция, включая обратный слив, 6—7 часов, отдувка растворителя 50—60 мин, выгрузка 15—20 мин, профилактика 10—15 мин. Всего время экстрактороборота 8—9 часов.

Объемный расход растворителя при батарейно-противоточном методе экстракции: 1) на пропитку щепы 20—25% от объема, занимаемого щепой; 2) на заполнение промежутков между

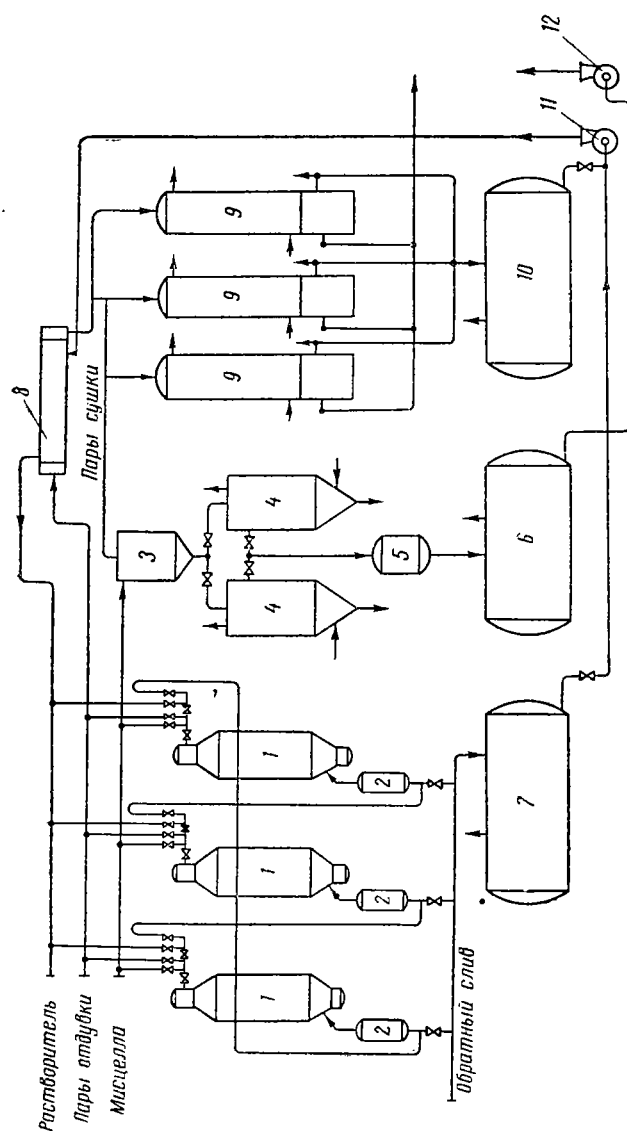


Рис. 59. Схема экстракционной батареи:

1 — экстракторы; 2 — подогреватели; 3 — сепаратор; 4 — мисцеллопримесники; 5 — фильтр для мисцеллы; 6 — сборник мисцеллы; 7 — сборник обратного слива; 8 — теплообменник; 9 — холодильники к экстракционной батарее с флюидом; 10 — сборник рабочего раствора; 11 — насос для подачи растворителя на экстракцию; 12 — насос для подачи мисцеллы на выпарку

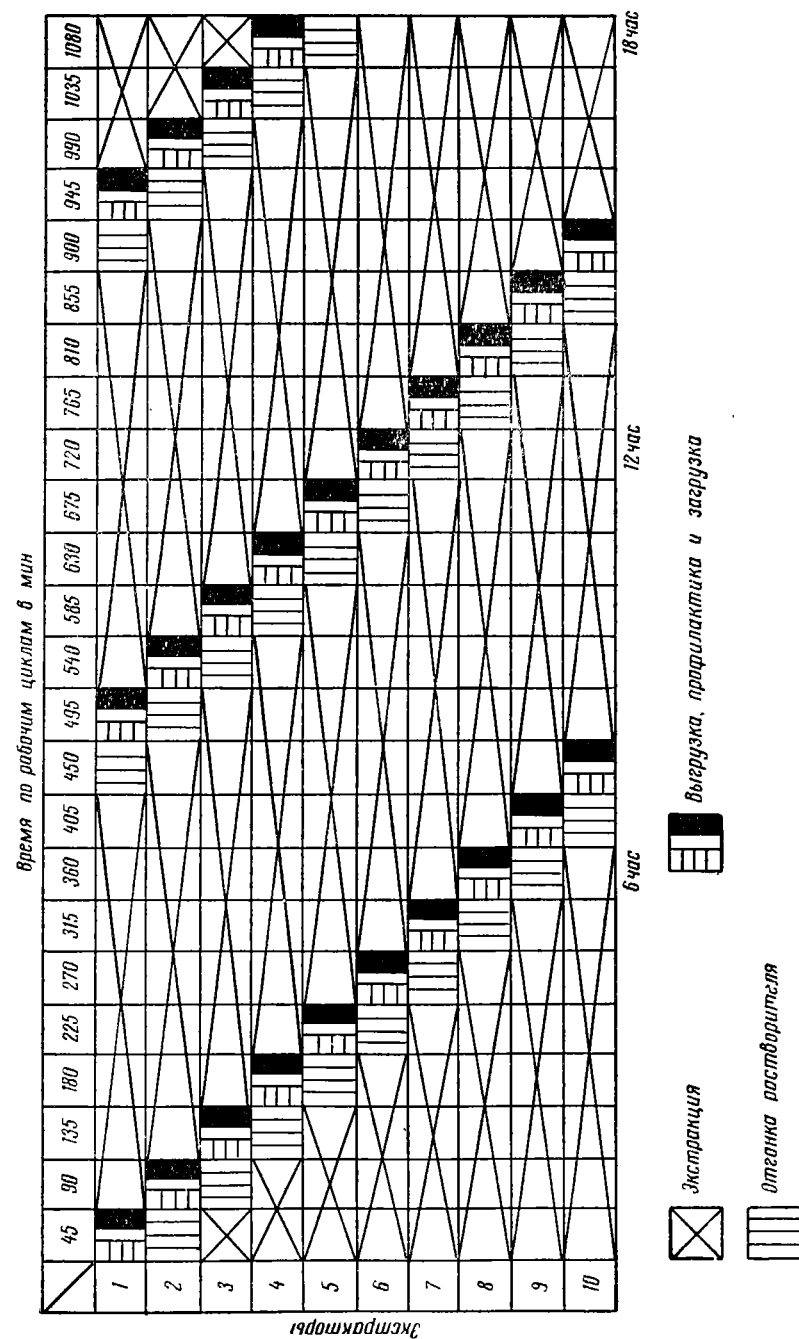


Рис. 60. График работы батарей экстракторов

щепой 50—55% от объема, занимаемого щепой, и 3) на заполнение вредного пространства (верхняя горловина экстрактора, трубчатый подогреватель, пространство под ложным нижним конусом, примыкающая к батарее коммуникация, и др.) 5—7% от объема щепы. Всего требуется растворителя около 80—82% от объема загруженной в экстрактор щепы. Количество растворителя, сливаемое с мисцеллой, определяют по формуле

$$V_m = V_o - (V_{вп} + V_c),$$

где:

- V_m — объем мисцеллы;
- V_o — общий расход растворителя на экстрактооборот;
- $V_{вп}$ — объем растворителя, впитанного щепой;
- V_c — растворитель, ушедший из экстрактора с парами сушки.

При подсушке щепы в головном экстракторе вода отгоняется с растворителем в соотношении 1:6.

Весовое количество мисцеллы за один рабочий период определяется по формуле

$$P_m = \frac{gC \cdot K}{n \cdot 100} \text{ кг},$$

где:

- g — вес щепы, загружаемой в экстрактор;
- C — смолистость осмолы (содержание канифоли в % к весу исходной щепы);
- K — коэффициент извлечения при экстрагировании;
- n — концентрация канифоли в мисцелле в %.

При батарейно-противоточном способе экстракции содержание канифоли в мисцелле составляет 7—8%, а летучих 2—2,5%. Работа экстракционной батареи характеризуется следующими основными показателями: съем канифоли с 1 м³ экстрактора 3,5—4 кг/час, расход острого пара на отгонку растворителя от щепы 0,45 т на 1 канифольную единицу (КЕ), потери бензина 0,15 т на 1 КЕ и общий расход технологического пара — 14 т на 1 КЕ.

Батарейно-дефлегмационный способ экстракции

Периодический способ дефлегмационной экстракции применялся на заводе «Вахтан» с 1932 г. Сущность его состояла в том, что при первой и второй экстракциях щепы в экстракторе полностью покрывалась растворителем. Проводилось энергичное кипячение растворителя, вместе с парами которого отгонялась вода (сушка щепы). Для последующих экстракций в экстрактор подавали растворитель до уровня ложного днища. При кипячении пары бензина проходили через слой щепы, частично конденсировались при этом и стекали вниз, извлекая из щепы смолистые вещества. Щепы выполняет в этом процессе роль насадки, которая орошается конденсатом растворителя.

К преимуществам периодического дефлегмационного способа экстракции относятся: 1) сокращение объема бензина и 2) уменьшение времени экстракции.

Дальнейшим совершенствованием процесса экстракции на заводе «Вахтанг» является разработка батарейно-дефлегмационного метода, в котором сочетается батарейно-противоточная экстракция с непрерывным орошением осмольной щепы флегмой (чистый растворитель) при температуре кипения.

В процессе экстракции растворитель разделяется на две фракции: высококипящую (выше 100°) и низкокипящую ($80-100^{\circ}$). Первую фракцию используют для экстракции свежей щепы с удалением из нее влаги (головная часть батареи), а вторую — в хвостовых экстракторах, что облегчает последующую отдувку растворителя из щепы.

Растворитель подают в батарею экстракторов через оросительные кольца, имеющиеся в верхней части каждого экстрактора. При этом на свежую щепу растворителя подается меньше, а в хвостовую часть батареи — больше. Количество отгоняемого бензина из экстракторов возрастает от хвостового к головному для повышения концентрации канифоли в мисцелле. Общая схема экстракционной установки по батарейно-дефлегмационному способу приведена на рис. 61.

На заводе «Вахтанг» намечается применение поверхностно активных веществ (препарат ОП-7 и ОП-10) для смачивания щепы, чтобы улучшить извлечение смолистых веществ.

Непрерывные методы экстракции

Непрерывные методы широко применяются при экстракции различных веществ из растительного сырья (маслоэкстракционная промышленность, химико-фармацевтическая, сахарная и др.). Эти методы характеризуются высокой производительностью, принципом противотока, механизацией трудоемких погрузочно-разгрузочных операций, автоматическим управлением производственным процессом, меньшими капитальными и эксплуатационными затратами на единицу продукции.

Многочисленные непрерывнодействующие экстракционные аппараты работают по принципу орошения сырья растворителем, погружения сырья в противоточно движущийся растворитель, экстракции — фильтрации. Изучение опыта работы смежных экстракционных производств позволяет сделать вывод о том, что наиболее пригодными для экстракции бензином смолистых веществ из осмольной щепы разных размеров, а также из волокнистой массы грубого помола ($6-7^{\circ}\text{ШР}$) являются шнековые экстракторы системы Гильдебрандта. Эти аппараты работают по методу погружения сырья в растворитель и широко применяются в маслоэкстракционной промышленности. Шнековая экстракционная установка (рис. 62) состоит из четырех основных

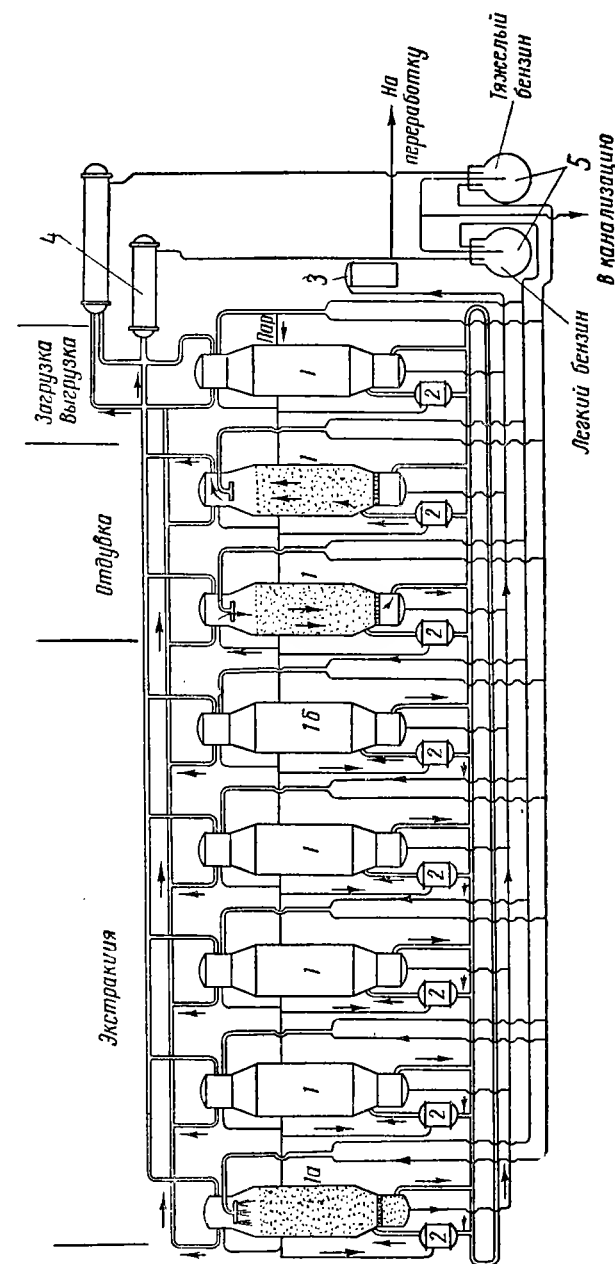


Рис. 61. Схема экстракции по батарейно-дефлегмационному способу:

1 — экстракторы (1а — головной, 1б — хвостовой); 2 — испарители; 3 — сборник мисцеллы; 4 — холодильник; 5 — флорентины для бензина

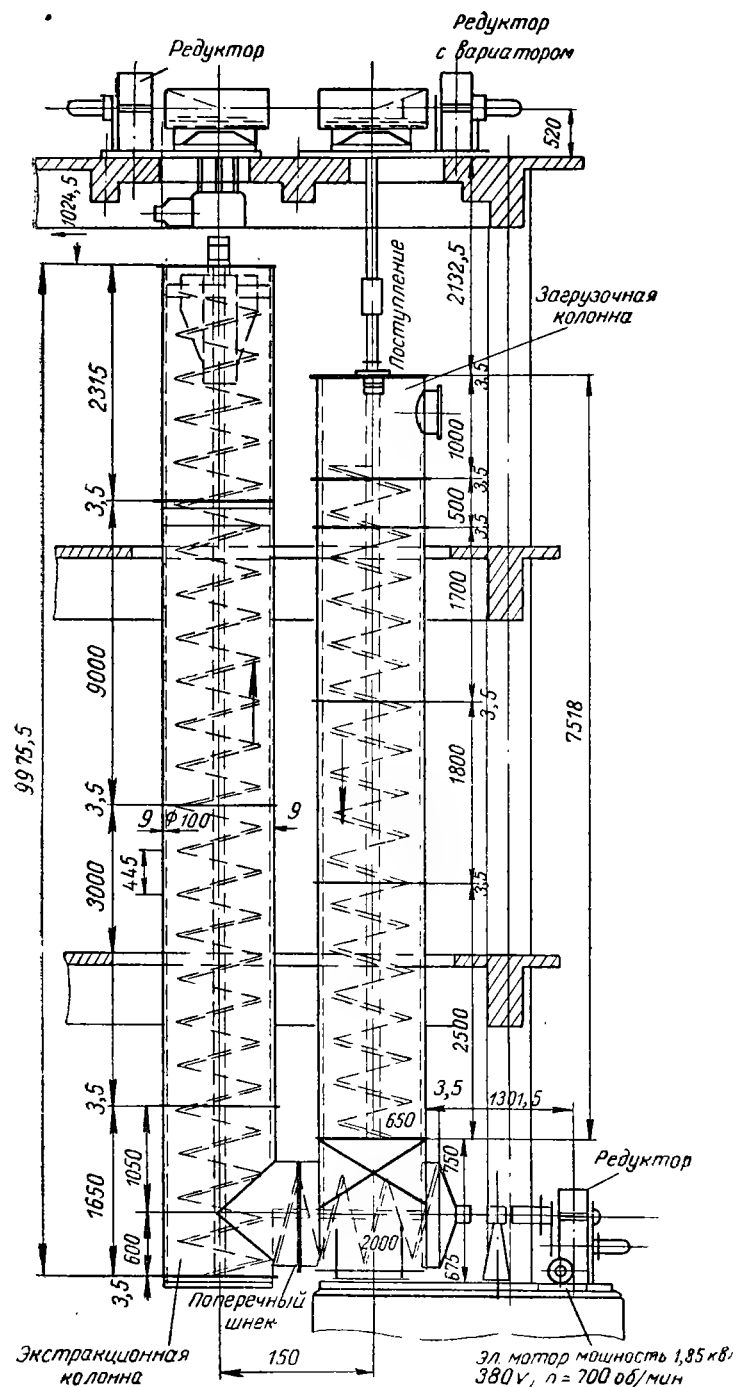


Рис. 62. Общий вид шнекового двухколонного экстрактора
($D=1000$ мм)

частей: загрузочной колонны, поперечно-соединительного звена, экстракционной колонны и испарителя. Загрузочная колонна представляет собой вертикальный цилиндр с диаметром 1000 мм, высотой 7518 мм и толщиной стенки 9 мм. По высоте она состоит из пяти царг, соединенных между собой фланцами на болтах. Во вторую сверху царгу вставлен фильтр с сетчатыми боковыми стенками для фильтрации вытекающей мисцеллы. Внутри загрузочной колонны вертикально установлен шнек, имеющий вверху опорный подшипник, в крышке — промежуточный, а нижний конец вала проходит через направляющий подшипник. Поперечно-соединительный шнек имеет три витка и служит для передачи материала из загрузочной колонны в экстракционную. Лопасти шнека имеют отверстия для прохода растворителя. Диаметр цилиндрической части отверстий 8 мм, а раззенкованной — 12 мм. Внутри цилиндра, образующего поперечно-соединительное звено, по всей его длине приварены шесть планок с сечением 4×11 мм. Зазор от поверхности планки до наружной кромки витка 5 мм.

Экстракционная колонна служит для окончательной экстракции материала. Диаметр 1000 мм, высота 10 119 мм, толщина стенки 9 мм. Состоит из четырех царг. Шнек экстракционной колонны подвешен на опорном подшипнике, а для направления вала имеется еще два подшипника: один в верхней крышке, а второй — у нижнего фланца. Шнековые перья начинаются сразу после лопаток сбрасывателя, вращающихся в обратном по отношению к шнеку направлении. По всей высоте экстракционной колонны имеются направляющие планки, как и в поперечно-соединительном звене.

Шнековый испаритель (рис. 63) состоит из трех (односекционный) или пяти (двухсекционный) горизонтальных труб, одетых паровыми рубашками. В каждой трубе имеется шнек с лопатками. На входе в первую верхнюю трубу и на выходе из нижней трубы испарителя установлены секторные затворы. Острый пар вводят в испаритель через нижнюю трубу. Для отвода паров воды и растворителя в конденсационную установку имеются патрубки с ловушками на верхних трубах.

Экстрагируемый материал поступает по транспортеру в загрузочную колонну, по шнеку которой опускается вниз и по поперечно-соединительному звену поступает на экстракционную колонку. По этой колонне поднимается вверх и лопатками сбрасывателя направляется в течку между экстрактором и испарителем, в котором отгоняется растворитель из экстрагируемого материала. Растворитель на экстракцию подают через форсунки, расположенные в верхней части экстракционной колонны. Он проходит противоточно по отношению к движению экстрагируемого материала. Через фильтр его выводят из экстрактора в виде мисцеллы. Первые опыты экстракции смолистых веществ из осмольной волокнистой массы, проводившиеся на шнековой

установке жирового института (г. Ленинград), дали весьма положительные результаты. В ЛТА спроектирована и изготовлена опытная шнековая установка, которая в 1958 г. смонтирована на Новобелицком лесохимическом комбинате. Испытания этой установки на разных видах лесохимического сырья показали, что смолистые вещества из волокнистой осмольной массы выделя-

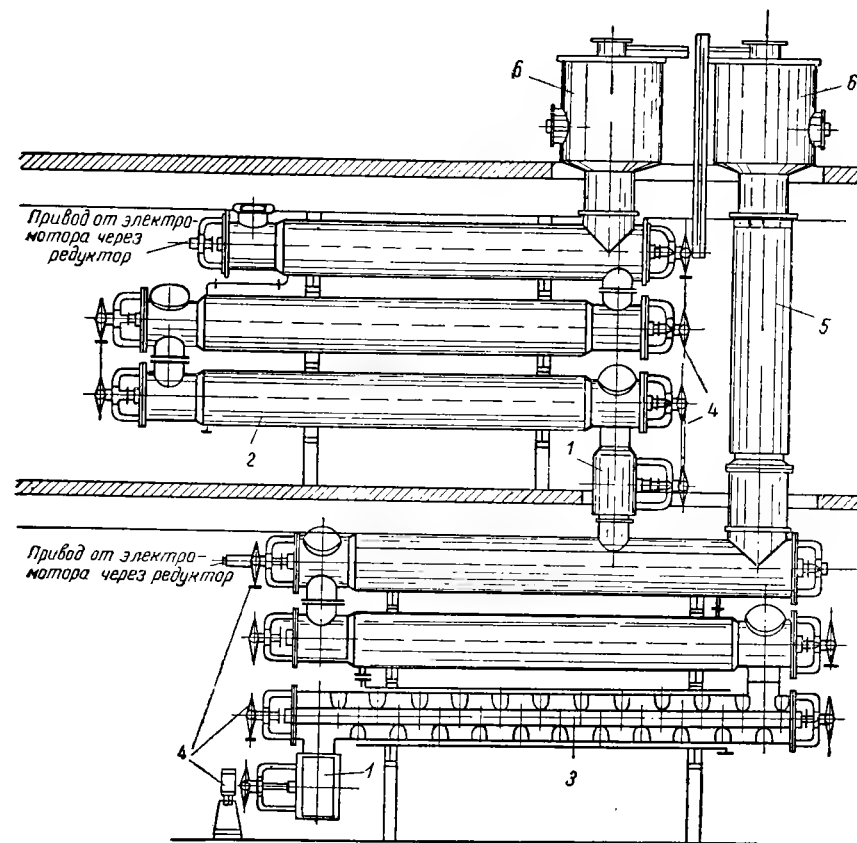


Рис. 63. Шнековый испаритель:

1 — шлюзовые затворы; 2 — шнековые цилиндры; 3 — шнеки; 4 — цепная передача; 5 — труба, отводящая пары бензина и воды в холодильник; 6 — ловушки на паровых трубах

ются бензином в основном за 20 мин. Коэффициент извлечения 85—95%, концентрация мисцеллы 40—60 г/л канифоли, температура экстракции 40—50° (без избыточного давления), жидкостный модуль 3—4 л/кг. Влажность волокнистой массы до 50% не замедляет экстракцию.

На шнековой установке при экстракции в течение 4—5 часов коэффициент извлечения для технологической осмольной щепы равен 85—90%. Если взять фракцию щепы длиной до 6 мм, то

этот показатель обеспечивается за 3 часа работы. Добавка бута-нола в количестве 4% к бензину повышает коэффициент извле-чения еще на 3—5%. Кроме волокнистой массы спелого и све-жего осмола, на опытной шнековой установке непрерывного дей-ствия успешно экстрагировались смолистые вещества из хвой-ной лапки и еловой серки. В Свердловском совнархозе намечено установить промышленный шнековый экстрактор $D=1000$ мм на Нейво-Рудянском лесохимическом комбинате для извлечения смолистых веществ из осмольной щепы. Производительность этого аппарата в год составит 40 000—50 000 скл. м³ осмола по щепе, а по волокнистой массе — 100 000 скл. м³ осмола.

В Ленинградском совнархозе разрабатывают малогабарит-ные шнековые установки, производительностью 5000—10 000 скл. м³ осмола в год. Они смогут работать на мелких сырьевых базах осмола вместо смолоскипидарных установок, а также перерабатывать лесосечные отходы (хвойная лапка, корье, свежий осмол) на нижних складах леспромхозов. Кроме Ленинградского совнархоза, малогабаритные шнековые уста-новки строятся в БССР и УССР.

Переработка мисцеллы (канифольные растворы)

При переработке мисцеллу разделяют на составляющие компоненты. В табл. 26 приведен средний состав мисцеллы, а также удельный вес и температура кипения ее компонентов.

Таблица 26

Средний состав мисцеллы			
Компоненты	Содержание в %	Удельный вес	Температура кипения в °С
Бензин	90—92	0,73—0,75	80—120
Скипидар	1,5—2	0,86—0,87	155—175
Летучие масла	0,5	0,90—0,95	180—220
Канифоль	7,8	1,05	В этих ус- ловиях не- летуча

Как видно из табл. 26, мисцелла представляет собой смесь веществ с разной температурой кипения. Главным компонентом мисцеллы является бензин. Он имеет самую низкую темпера-туру кипения и в первую очередь отгоняется при разгонке мис-целлы. На канифольно-экстракционных заводах этот процесс ведут таким образом, чтобы получить рабочий растворитель по-стоянного состава с содержанием в нем скипидара около 1%. Так как рабочий растворитель и мисцелла состоят в основном из бензина и содержат примерно одинаковые количества скипи-дара, это обстоятельство позволяет применять мисцеллу в

качестве флегмы для орошения колонн при отгонке растворителя. Присутствие в разгоняемой смеси масел с высокой температурой кипения и практически нелетучей канифоли улучшает условия для полного отделения бензина от скипидара и в расче-

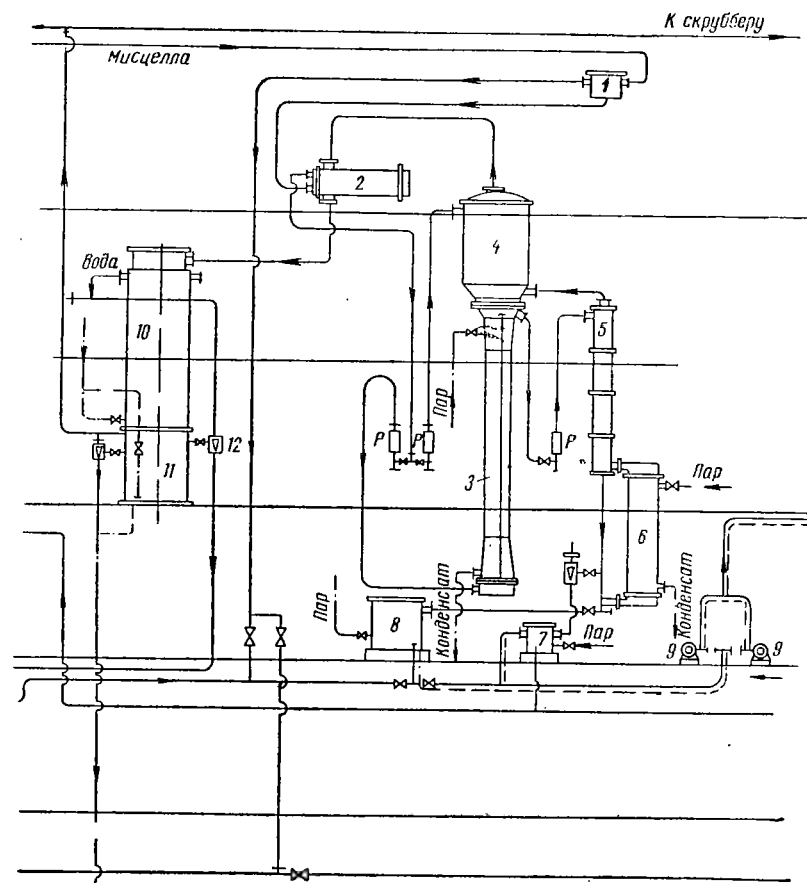


Рис. 64. Схема установки для переработки мисцеллы:
1 — бакочк постоянного уровня; 2 — теплообменник; 3 — выпарной аппарат Кестнера; 4 — ректификационная колонна; 5 — исчерпывающая колонна; 6 — каландрия; 7 — сборник упаренного раствора; 8 — приемник; 9 — насос; 10 — конденсатор-холодильник; 11 — флорентина; 12 — измеритель скорости

тах колонн не учитывается. Концентрация легколетучего (бензин) в паровой и жидкой фазах определяется по данным Д. Н. Смирнова и Н. В. Феткевича (Сборник лесохимических работ, под редакцией проф. Н. И. Никитина, 1936 г.).

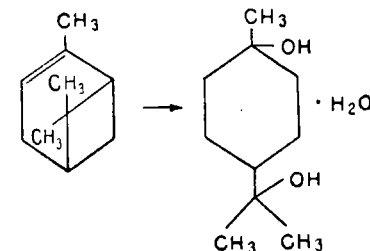
При графическом определении числа теоретических тарелок для этого процесса рабочая линия совпадает с диагональю, что

указывает на возможность отгонять бензин простым испарением. Однако целесообразнее отгонку рабочего растворителя от мисцеллы вести в две ступени, чтобы иметь нормальные условия работы в подогревателях. Схема отгонки показана на рис. 64. Мисцеллу после подогревателя подают на орошение ректификационной колонны, которая состоит из четырех-пяти колпачковых тарелок. Эта колонна устанавливается над трубчатым испарительным аппаратом, в котором поддерживается температура 95—100° и отгоняется основная масса бензина. Концентрация канифоли в мисцелле после трубчатки повышается до 400 г/л. Остатки бензина, которые не могли быть отогнаны на трубчатке за одну фазу, удаляются из подпаренной мисцеллы на исчерпывающей колонне (15—16 тарелок), которая устанавливается после трубчатки, ниже ректификационной колонны, чтобы обеспечить самотек растворов. В этой колонне поддерживается более высокая температура, а именно 140—145°. Содержание канифоли в упаренной мисцелле после каландрии исчерпывающей колонны составляет около 700 г/л. Пары из исчерпывающей колонны поступают в ректификационную, а затем в общем потоке направляются на конденсацию. Для отдачи тепла они проходят сначала через теплообменник, в котором подогревается мисцелла, а затем поступают в холодильник. Рабочий растворитель собирают в сборниках, затем снова подают его на экстракцию.

Упаренная мисцелла содержит около 70% канифоли, 17% скипидара и 13% хвостовых фракций растворителя.

Отгонка скипидара и масел и уваривание канифоли производится на змеевиковых или насадочных колоннах под вакуумом и с применением острого перегретого пара. Процесс желательно вести при температуре 160—170°, а вводимый в колонну пар должен иметь температуру 220—250°. Эти условия при достаточном количестве тарелок в конструкции колонн обеспечивают полноту десорбции летучих из канифоли, чем в значительной степени и определяется качество последней, а также экономичность процесса.

Применение перегретого пара в канифолеваренных колоннах вызывает гидратацию скипидаров с образованием терпина, который кристаллизуется в виде гидратированного продукта терпингидрата.



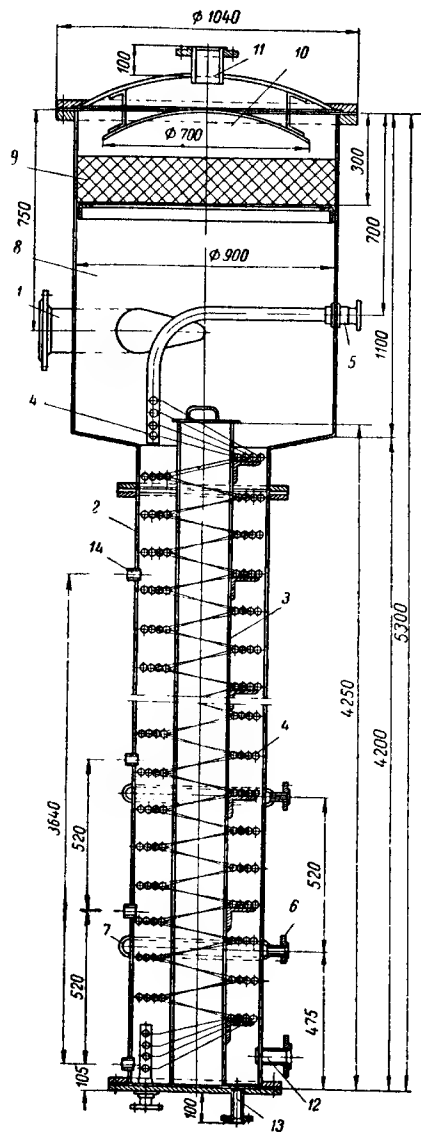


Рис. 65. Змеевиковая колонна для уваривания канифоли:

1 — штуцер для ввода живицы в колонну; 2 — наружный кожух; 3 — внутренняя труба; 4 — секция змеевиков; 5 — штуцер для пара в змеевике; 6 — штуцер для пара в барботере; 7 — барботер; 8 — верхняя часть колонны; 9 — насадка; 10 — каплеуловитель; 11 — штуцер для отвода паров в холодильник; 12 — штуцер для отвода канифоли; 13 — штуцер для спуска канифоли при остановке колонны; 14 — штуцеры для пробных кранов и термометров

Терпингидрат выпадает в трубах и осложняет работу конденсационной установки. Кроме того, он загрязняет флорентинные воды, находясь в них в количествах 0,4—0,8%.

Змеевиковая колонна сконструирована В. И. Филатовым (рис. 65). Она состоит из сепаратора и испарителя. Упаренную мисцеллу нагревают в подогревателе до 170° и подают в верхнюю часть колонны. По спиралеобразным змеевикам в кольцевом зазоре мисцелла проходит по колонне сверху вниз и обрабатывается острым паром, который вводится в нижнюю часть испарителя через барботер. Контакт между паровой и жидкой фазами достигается вследствие образования эмульсии из паро-канифольных пузырьков при вспенивании канифоли паром. Каждый виток змеевика, обычно образованный тремя трубками с щелевыми зазорами между ними для прохода острого пара, условно приравнивается к одной колпачковой тарелке. Готовая канифоль непрерывно отводится из низа колонны через контрольный фонарь в вакуум-приемники. Из них она направляется на охлаждение и разлив через охлаждающие барабаны.

Отгоняемые острым паром скипидар-сырец и масла направляются из сепаратора колонны в холодильник, а после конденсации и охлаждения в вакуум-приемники, из которых скипидар-сырец поступает через флорентину в сборники.

Производительность змеевиковой колонны при поверхности

трехсекционного змеевика 9 м² составляет 11—12 т канифоли в сутки. Змеевиковая колонна имеет недостатки, а именно: сравнительно высокий расход пара, незначительный объем сепарационной части и сложность сборки колонны в целом, несмотря на простоту ее конструкции.

Очистка скипидара-сырца

Получаемый при разгонке упаренной мисцеллы скипидар-сырец представляет собой сложную смесь не только терпенов, но и примесей, которые делают его мало пригодным для применения без предварительной очистки. В скипидаре-сырце содержатся продукты изомеризации, окисления и гидратации терпенов — дипентен, терпинолен, а также терпеновые спирты состава C₁₀H₁₇OH — терпинеол, борнеол, фенхильный спирт и др. Кроме того, в скипидаре-сырце имеются кислые продукты — канифольные масла, образовавшиеся при частичном разложении канифоли в процессе уваривания. Наконец, в нем содержатся остатки растворителя, особенно тяжелокипящие хвостовые фракции бензина.

Эту сложную смесь веществ разделяют методом ректификации под вакуумом на установках периодического действия в связи с небольшим объемом скипидара-сырца, получаемого в единицу времени. Ректификационная установка (рис. 66) состоит из куба с колонной и вспомогательных аппаратов. В куб емкостью 10 м³ загружают 7500 л скипидара-сырца. Для нагрева имеется змеевик глухого пара (8 м²). Пары скипидара проходят по колонне (D=900 мм), которая состоит из 24 тарелок с 35 колпачками. Первая фракция — бензиновая «головка» до удельного веса 0,825 отгоняется при слабом нагреве глухим паром и направляется в сборник рабочего растворителя. Промежуточная скипидарная фракция с удельным весом от 0,826 до 0,847 отгоняется при усиленном обогреве глухим паром и с применением острого пара. Она направляется обратно в сборник скипидара-сырца. После этого при усиленной подаче острого пара в куб отгоняют товарный скипидар с удельным весом от 0,848 до 0,865. Примерная скорость отбора этих фракций: первой — 200—250 л/час, второй — 150—200 л/час и третьей 100—150 л/час — при флегмовом числе 4. Оборота куба от 16 до 21 часа. Обогреваемый пар имеет давление 9—10 атм. Вакуум 600—650 мм рт. ст. Температура в кубе вначале отгонки 150—160°, а в конце 160—170°, в веру колонны соответственно 120 и 150.

Кубовый остаток от разгонки скипидара-сырца (сырое флотационное масло) накапливается в сборниках. Его перерабатывают для получения товарного флотационного масла на этой же ректификационной установке периодического действия. Загружают в куб около 4000 л остатка. Оборота куба удлиняется до

18—24 часов. При разгонке флотационного масла-сырца отбирают следующие фракции: I — скипидарную фракцию до удельного веса 0,865; II — промежуточную фракцию с удельным весом от 0,866 до 0,880, направляемую в сборник сырого масла (кубовый остаток); III — товарное флотационное масло с удельным весом от 0,881 до 0,940 и IV — поглотительное масло для скрубберных установок с удельным весом от 0,941 до 0,950.

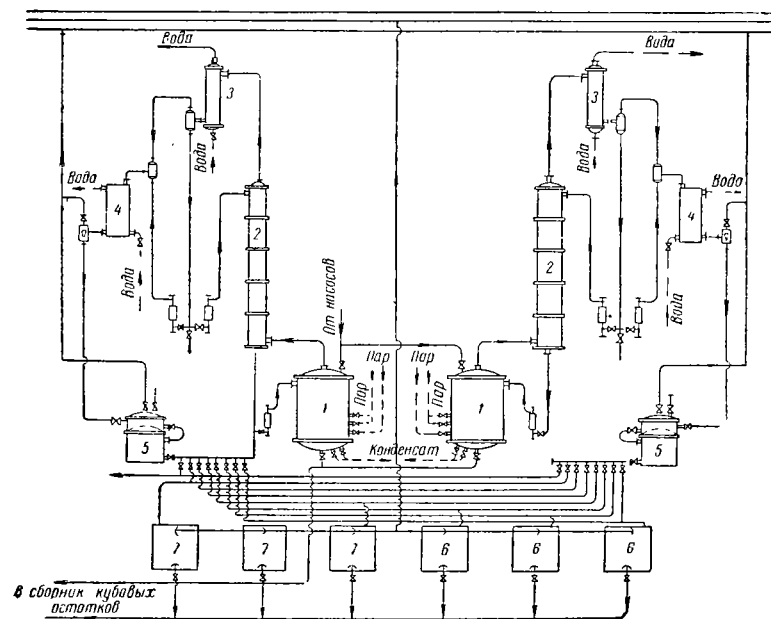


Рис. 66. Схема установки для разгонки скипидара-сырца:

1 — перегонные кубы; 2 — ректификационные колонны; 3 — дефлегматоры; 4 — холодильники; 5 — вакуум-грейлеры; 6 — сборники фракций; 7 — сборники кубовых остатков

В третьей фракции должно быть не менее 48% спиртов, удельный вес ее при 20° 0,915—0,930, кислотное число — 1, цвет от светло-желтого до светло-бурого, запах скипидарный.

Технико-экономические показатели по канифольно-экстракционному производству

Канифольно-экстракционные заводы выпускают канифоль, скипидар, флотомасло и окисленную смолу типа винсол. Вся продукция по ценностным показателям переводится в условные канифольные единицы по следующим коэффициентам: тонна экстракционной канифоли — 1, скипидара — 1,1, флотационного масла — 1,3 и окисленной смолы — 1,7. В табл. 27 приведены основные показатели расхода на 1 канифольную единицу по

Таблица 27

Основные показатели расхода

Показатели	До перевода на две батареи	После перевода на две батареи
На 1 канифольную единицу		
Осмол, скл/м ³	16,3	15,2
Бензин БР-1, кг	197,0	186,1
Пар, т	17,3	15,4
Электроэнергия, квч	266,0	178,8
Вода, м ³	365,0	200,9
На 1 м ³ осмола		
Бензин БР-1, кг	12,1	12,2
Пар, т	1,08	1,01
Электроэнергия, квч	16,24	11,8
Вода, м ³	22,57	13,2

Нейво-Рудянскому лесохимическому комбинату, который перерабатывает около 70 000 скл. м³ осмола в год.

Качественная характеристика пневого осмола, выход продукции, коэффициент извлечения смолистых веществ и режим работы экстракторов приведены в табл. 28.

Таблица 28

Показатели	До перевода на две батареи	После перевода на две батареи
Содержание в осмоле в % к абс. сух. обессмоленному остатку:		
канифоли	31,0	22,4
скипидара	8,86	8,12
Выход из 1 скл. м ³ осмола в кг:		
канифоли	43,73	46,5
скипидара	11,9	13,3
флотационного масла	2,6	2,9
Содержание в отработан. щепе в % к абс. сух. обессмоленному остатку:		
канифоли	6,9	4,4
летучих	1,49	0,5
Извлечение смолистых веществ в %	78	88
Число экстракторов в батарее, шт.	12	6

Показатели	До перевода на две батареи	После перевода на две батареи
Число экстракторов, занятых на экстракции шт.	8—9	4—5
Продолжительность экстрактооборота, час	9,3	9,6
Число экстрактооборотов в сутки, шт.	31	30

Для сравнения себестоимости экстракционной, живичной и талловой канифоли в табл. 29 приведены основные технико-экономические показатели по производству этих видов канифоли.

Таблица 29

**Технико-экономические показатели различных способов
производства канифоли
(по ЦНИЛХИ)**

Показатели	Канифоль		
	живичная	экстракционная	талловая
Себестоимость 1 т в рублях . . .	616,4	238,8	280
Капиталовложения на 1 т в рублях .	1415	690	442
Трудоемкость в человеко-днях на 1 т	82,5	27	2

Из табл. 29 видно, что на организацию производства 1 т экстракционной канифоли по сравнению с живичной требуется в 2 раза меньше капиталовложений и в 3 раза меньше трудовых затрат. Себестоимость экстракционной канифоли примерно в 2,5 раза ниже живичной. Принимая во внимание большие запасы разных видов смолистой древесины в нашей стране (пневый осмол, свежие сосновые пни, смолье-подсочка, карровый осмол и др.), производство экстракционной канифоли значительно выгоднее для народного хозяйства. В текущем семилетии оно будет развиваться ускоренными темпами по сравнению с канифольно-терпентинным производством, сырьем для которого служит сосновая живица (табл. 30).

По предварительным данным, потребность народного хозяйства в канифоли к 1980 г. повысится в 5,4 раза (против 1960 г.).

Таблица 30

Планируемый уровень производства канифоли на конец семилетки

Вид канифоли	По отчету за 1955 г. тыс. т	По плану на 1965 г. тыс. т	1965 г. в % к 1958 г.
Живичная	105,5	137	В 1,3 раза
Экстракционная	10,9	42,5	В 3,9 раза
Талловая	—	14	—
Клей-паста	—	13,5	—
Талловое масло в пересчете на канифоль	13,9	33	В 2,4 раза
Всего	130,3	240	

Глава 13

**ПОЛУЧЕНИЕ КАНИФОЛЬНО-СКИПИДАРНЫХ ПРОДУКТОВ
В ЦЕЛЛЮЛОЗНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ**

К канифольно-скипидарным продуктам целлюлозного производства относятся не только собственно канифоль и скипидар, но и продукты тесно с ними связанные как по происхождению, так и по технологическим процессам выделения. Это — летучие липоиды (жирные кислоты и сопутствующие им в растениях нейтральные вещества) и дурнопахнущие летучие вещества, получающиеся со скипидаром.

Канифоль и липоиды получают в сульфатцеллюлозном производстве из содержимого живых клеток и смоляных ходов при варке сосновой древесины в виде так называемого сульфатного, или таллового мыла, которое выделяется тонким слоем на поверхности черных щелоков при их отстаивании. Это мазеобразный продукт темного цвета и неприятного запаха, по химическому составу представляющий собой смесь натриевых солей нескольких смоляных и высших жирных (так называемых жировых) кислот с постоянной примесью небольшого количества относительно высокомолекулярных нейтральных соединений. Выход сырого сульфатного мыла достигает 100 кг на 1 т полученной целлюлозы.

Выход и состав сульфатного мыла непостоянны. Причины и зависимости этого специально не изучались. Поэтому по имеющимся в литературе многочисленным данным можно лишь составить представление о диапазоне колебаний и с некоторой долей вероятности утверждать (с учетом данных химии древесины и физиологии древесных пород), что основным фактором,

определяющим выход и состав мыла, является качество сырья, зависящее от породы древесины, времени заготовки, условий хранения и транспорта, от сортимента древесины (баланс, отходы лесопиления и др.), а также технологический режим варки целлюлозы: концентрация электролитов в щелоках, время и температурный режим отстаивания и др. Влажность производственного мыла, если в нем нет видимых включений щелока (в зависимости от продолжительности отстаивания и уплотнения, бывает равна 35—50%.

Нейтральных веществ в пересчете на сумму смолистых содержится от 10 до 15%, жирных кислот не менее 30%, смоляных кислот не более 60%. Из смоляных кислот в сульфатном мыле найдены абиетиновая и декстропимаровая, из жирных — олеиновая, линолевая, линоленовая, стеариновая, пальмитиновая, лигноцериновая. Из нейтральных продуктов — β -ситостерин, дигидроситостерин, лигноцериновый спирт и два ненасыщенных спирта неуставленной природы.

Практическое значение этих продуктов велико и разнообразно. Смоляные кислоты, дающие при сплавлении канифоль, применяются в очень многих областях техники. Жирные кислоты имеют важное значение, как биологически активные продукты. Основными ценными для техники свойствами жирных кислот являются их способность образовывать пленки и мыла (лако-красочное, мыловаренное производство и флотация). Ненасыщенные жирные кислоты — линолевая и линоленовая являются одновременно пластическими и энергетическими элементами пищи и рассматриваются как витамины группы F (недостаток витаминов этой группы в пище вызывает некоторые заболевания кожи).

Так называемый сульфатный скипидар получают при сдвух в виде конденсирующегося в холодильнике подвижного желтого масла чрезвычайно неприятного запаха.

Выход его составляет 1—2 кг на 1 т целлюлозы при работе на еловом балансе и 8—16 кг на 1 т — на сосновом балансе. Сульфатный скипидар состоит из тех же терпенов, что и живичный скипидар, с примесью дурнопахнущих сернистых соединений: метилмеркаптана и диметилсульфида.

При хорошем разделении компонентов сульфатного скипидара-сырца получают скипидар, не уступающий по качеству живичному, и так называемый сульфан, низкокипящий продукт отвратительного запаха. Сульфан применяется в газовой промышленности как добавка к бытовому газу в качестве индикатора-одоранта (для обнаружения газа).

Для переработки сульфатного скипидара-сырца применяют разные способы в зависимости от того, требуется ли получить только высококачественный скипидар или одновременно и одорант. Для очистки скипидара применяют кипячение с продувкой воздухом, обработку сорбентами, восстановителями. Если

нужно одновременно получить одорант, то прибегают к тщательной ректификации. Сейчас имеются вполне разработанные промышленные способы получения на сульфатцеллюлозных комбинатах высококачественного скипидара, одоранта, смеси жирных и смоляных кислот (таллового масла), канифоли, β -ситостерина.

Получение канифольно-скипидарных продуктов в целлюлозном производстве дешевле, чем при других способах (подсочка, экстракция). Задача в том, чтобы увеличить выход этих продуктов на тонну целлюлозы, чего можно достичь в результате применения в качестве сырья целлюлозного производства древесины повышенной смолистости. Если сейчас с каждого миллиона тонн вырабатываемой целлюлозы можно получить 50 000 т мыла (сухой вес), то, применяя более смолистое сырье, например при свежей рубки или баланс, просмоленный приемами осмолподсочки, эту цифру можно увеличить в 4—5 раз. При этом подсчитано, что на единицу талловой канифоли по сравнению с канифолью живичной требуется меньше капиталовложений в 5 раз, трудозатрат меньше в 60 раз и себестоимость ее получается в 2 раза ниже. Поэтому нужно полагать, что дальнейшее развитие производства канифольно-скипидарной продукции пойдет преимущественно по пути кооперирования сульфатцеллюлозного производства с осмолподсочкой.

Сульфатное мыло в сыром виде почти не находит сбыта из-за темного цвета, дурного запаха, засоренности волокном и другими механическими примесями, а также относительно высокой влажности (35—40%). В таком виде оно идет в небольшом количестве для нужд флотации.

В настоящее время в производстве существует два способа переработки сульфатного мыла: по первому мыло обрабатывают серной кислотой, и выделяющаяся смесь свободных жирных и смоляных кислот вместе с нейтральными продуктами собирается в виде сырого таллового масла — темного цвета и неприятного запаха, которое и является готовым товарным продуктом сравнительно невысокой ценности.

Второй способ представляет собой усложненный вариант первого способа. После отделения сырого таллового масла его либо только дистиллируют в вакууме, либо же ректифицируют, разделяя на жирнокислотную, канифольную фракции и оставшийся в перегонном аппарате пек. Эти продукты имеют уже гораздо большую ценность. Большая и растущая потребность медицины в β -ситостерине для синтеза гормонов и лечения атеросклероза вызвала разработку нескольких еще более усложненных технологических схем переработки сульфатного мыла с получением этого продукта. Из этих схем только одна (разработанная в ЛТА) проверена в производственном масштабе.

Усложненные схемы, в которых предполагается наряду с талловым маслом или облагороженным мылом получать так-

же фитостерин и β -ситостерин. (Фитостерином называют сумму твердых нейтральных продуктов сульфатного мыла, включающих β -ситостерин. Являясь смесью, фитостерин, естественно, имеет разный состав в зависимости от способа и условий получения).

Есть два метода выделения твердых нейтральных продуктов сульфатного мыла. Один, давно используемый при анализе жиров, смол, канифоли, состоит в экстракции гидрофобным растворителем материала, нейтрализованного водным раствором щелочи, с последующей отгонкой растворителя.

Другой основан на том, что при растворении сульфатного мыла в метиловом и этиловом спирте твердые нейтральные продукты и некоторые мыла выпадают в осадок (Ф. Т. Солодкий с сотрудниками). Причина этого своеобразного явления, по-видимому, состоит в том, что спирт нарушает коллоидную структуру мыльного раствора и, с другой стороны, в том, что некоторые мыла плохо растворимы в спирте.

По первому методу построены схемы ЦНИЛХИ и Сегежского ЦБК, по второму — схема ЛТА.

Схема ЦНИЛХИ начинается с обычного приема получения сырого таллового масла. От полученного таллового масла в вакууме отгоняется фракция жирных кислот и остаток обрабатывается спиртом. Спирт растворяет смоляные кислоты, а нерастворившуюся смолу обрабатывают спиртовой щелочью и экстрагируют бензином. Перешедшие в бензин неомыляемые вещества после отгонки бензина растворяют в горячем спирте, из которого при охлаждении выпадает фитостерин. Обработанная щелочью и проэкстрагированная бензином смола после отгонки спирта идет на получение креолина (дезинфицирующее средство).

Следовательно, по этому способу получают жирнокислотную фракцию, смоляные кислоты, фитостерин и креолин.

Схема Сегежского ЦБК в первой части (до получения пека) аналогична схеме ЦНИЛХИ, но из пека не выделяют смоляных кислот, а сразу обрабатывают его спиртовой щелочью и экстрагируют бензином для получения фитостерина. Омыленный и проэкстрагированный пек направляют для проклейки в целлюлозно-бумажное производство.

Таким образом, схема Сегежского ЦБК короче схемы ЦНИЛХИ, по ней получается одним продуктом меньше (не выделяются смоляные кислоты), пек содержит смоляные кислоты и изменяется его применение.

Схема ЛТА начинается с растворения (при нагревании) сульфатного мыла в равном объеме спирта (этиловый, метиловый или техническая метанольная фракция гидролизного или сульфитспиртового производства). При этом из раствора выпадает часть темноокрашенных и дурнопахнущих продуктов мыла. Горячий спиртовой раствор сульфатного мыла декантируют, и из него при охлаждении выпадает фитостерин — смесь кристалли-

ческих неомыляемых продуктов и твердых мыл. Фитостерин отфильтровывают, затем он может применяться как готовый продукт, либо из него выделяют β -ситостерин. От спиртового раствора мыла отгоняют спирт и получают облагороженное мыло. Его можно использовать как готовый товарный продукт или получать из него талловое масло.

Глава 14

ПЕРЕРАБОТКА ХВОИ

Производственное использование хвои и листьев древесных пород имеет большое будущее, но в настоящее время только начинает развиваться. Еще недавно древесную зелень использовали в ничтожном размере. Между тем лист дерева (хвоя тоже является игольчатой разновидностью листа) представляет собой такой же фотосинтетический аппарат, как и зелень трав, причем они имеют много общего в своем составе. Всякая растительная зелень, как травяная, так и древесная, содержит пластические и энергетические пищевые вещества — углеводы, белки, жиры, вещества зольные и биологически активные, комплексы витаминов, гормонов, ферментов, а также хлорофилл, стерины, защитные вещества.

Давно известно, что древесная зелень является хорошим кормом, что лесные травоядные животные и птицы (лоси, зайцы, глухари) временами полностью переходят на питание ею. Перечисленные биологически активные продукты в составе древесной зелени должны придавать ей разнообразные лечебные и укрепляющие здоровье свойства.

Начиная с 1930 г. (главным образом в ЛТА) проводится интенсивная разработка способов практического использования древесной зелени для лечебных целей. Одновременно с этим в животноводстве начали широко применять в качестве корма веточные материалы: силос, веники, хлопья, которых в 1960 г. было скормлено только по районам северо-запада более 100 000 т. Широко внедряется разработанный в латвийской Академии наук способ получения зеленой витаминной муки.

Схемы комплексной переработки древесной зелени

Всякое сырье желательно использовать без отходов и получать при этом наиболее ценные продукты. К настоящему времени предложен целый ряд технологических схем использования древесной зелени, причем больше всего уделяется внимания хвое сосны и ели, как сырью несезонному и особенно распространенному. Наиболее просты и весьма рациональны по полноте и эффективности использования чисто кормовые схемы, по которым

древесная зелень полностью скармливается животным в сыром или подсушенном, в цельном или издробленном виде или в виде силоса. По этим схемам уже перерабатывается в заметном количестве древесная зелень сосны, ели, березы, ивы, осины, ольхи.

Есть основание утверждать, что использование древесной зелени в качестве биологически активной добавки к кормам будет основным путем. Это подтверждается общепризнанностью ее кормовой ценности и размером возможного потребления: потребность в зеленых и сочных кормах у нас достигает 300—400 млн. т в год, в то время как древесной зелени можно собрать в настоящее время не более 20—40 млн. т в год. Развитию этого пути препятствует недостаточная информация и инерция в организационных мероприятиях. Значительно сложнее схемы, по которым из древесной зелени нужно выделять отдельные компоненты или их группы: эфирное масло, лекарственные препараты, волокнистые материалы. Эти схемы редко достигают полноты использования сырья вследствие трудности совмещения.

Полнота использования сырья зависит прежде всего от изученности его и возможности объединения отдельных технологических процессов. Хвойная зелень изучена значительно лучше зелени лиственных пород, и этим можно объяснить, что в производстве выделяют отдельные продукты только из хвойной лапки пихты, ели и сосны. Из пихтовой лапки получают только эфирное масло.

На Тихвинском заводе из еловой лапки в настоящее время получают экстракты для ванн, а раньше из сосновой лапки вырабатывали, кроме экстракта, также эфирное масло и грубое набивочное волокно.

В 30-х годах в Лесотехнической академии было организовано небольшое производство из хвои концентратов витамина С для снабжения полярников, а во время блокады также витаминных настоев и концентратов каротина.

Сейчас развивается производство лечебного препарата — хвойной хлорофилло-каротиновой пасты (способ и технология получения препарата разработаны под руководством Ф. Т. Солодкого).

Хотя выделение отдельных продуктов может дать высокий экономический эффект, но на этом пути есть весьма серьезные препятствия: сложность, необходимость больших капитальных вложений, трудоемкость и ограниченность сбыта.

К настоящему времени предложено несколько схем комплексной переработки хвои, в которых предполагается получение ряда продуктов: I. а) спирта, б) кормовой барды, в) волокнистых плит, г) эфирного масла.

II. а) облагороженного волокна (основной продукт), б) экстракта для ванн (по способу Тихвинского завода), в) хвойной хлорофилло-каротиновой пасты, г) эфирного масла.

III. а) хлорофилло-каротиновой пасты (основной продукт), б) концентрата хлорофилла, в) концентрата каротина, г) водно-витаминного экстракта, д) препарата ТЭМ (тяжелого эфирного масла), е) грубого корма или удобрения в зависимости от спроса.

Ни одна схема целиком не внедрена в производстве, хотя некоторые отдельные звенья этих схем уже внедрены (получение хлорофилло-каротиновой пасты, экстракта для ванн, эфирного масла).

Получение эфирного масла из пихтовой лапки

Лапкой называют покрытые хвоей веточки толщиной в срезе до 8 мм. Пихтовая лапка содержит в среднем 70% хвои, 12% древесины и 18% коры. Выход лапки со срубленных деревьев доходит до 100 кг на 1 м³ заготовленной древесины.

Получение эфирного масла основано на нерастворимости масла в воде и способности его перегоняться с водяным паром. Оборудование установки состоит в основном из следующих аппаратов: котла-парообразователя, перегонного чана, холодильника и флорентины. Лапку загружают в перегонный чан и пропускают через нее водяной пар. Смесь паров воды и масла конденсируется в холодильнике и конденсат во флорентине разделяется на воду и эфирное масло.

Выход масла равен 1,5—3% от веса лапки. Состоит это масло, как и все эфирные масла хвойных, из терпеновых углеводородов и спиртов, в основном борнеола и его уксуснокислого эфира. По ОСТ НКЛес 6231-23 пихтовое масло должно быть прозрачным и обладать характерным запахом. Удельный вес его при 20° от 0,900 до 0,925, кислотное число не более 2,5, угол вращения плоскости поляризации α_D^{37-46} . Содержание борнилацетата, представляющего основную ценность масла, не менее 32%.

Пихтовое масло идет на выработку синтетической камфары и в качестве отдушки для парфюмерии. В последнее время терпеновые спирты стали применять в медицине, в частности, в урологии.

Описанное производство эфирного масла внедрено почти исключительно в Западной Сибири и осуществляется на мелких кустарных установках.

Получение из сосновой и еловой лапки хвойного экстракта для ванн

Получение хвойного экстракта для ванн по схеме Тихвинского завода начинается с отгонки эфирного масла в аппаратуре, сходной с описанной для получения пихтового эфирного

масла. Выход масла равен 0,10—0,15%. Затем лапку дважды заливают водой и кипятят, а промывные воды направляют для обработки следующих загрузок лапки.

Водный экстракт вместе с конденсатом, получающимся в перегонном чане, при отгонке эфирного масла упаривают в открытом железном аппарате до содержания 50% сухого вещества, добавляют 1% эфирного масла и получают, таким образом, жидкий хвойный экстракт для лечебных ванн. Получают также и твердый экстракт, для чего его упаривают дольше и добавляют поваренную соль. Выход жидкого экстракта 10—11% от веса лапки. Раньше из отработанной сосновой лапки получали фурнитурное волокно для набивки матрацев, для чего отделяли хвою от веточек, подсушивали, обрабатывали на трепальной машине и окончательно досушивали. Выход фурнитурного волокна (иглита) — 15% от веса исходной лапки.

Получение хвойной хлорофилло-каротиновой пасты

Хвойная хлорофилло-каротиновая паста — биологически активный препарат, технология получения которого вполне разработана. Это производство, как и сама идея препарата, является результатом многолетних работ по использованию живых элементов дерева, проводимых под руководством Ф. Т. Солодкого. В 1955 г. был выполнен проект, по которому строятся, работают или находятся в разных стадиях пуска многочисленные установки. Проект выполнен так, что предполагает расширение и пополнение технологического процесса получения хвойно-хлорофилло-каротиновой пасты выработкой новых, в основном биологически активных продуктов по мере окончания их разработки, испытаний, подготовки технологии и сбыта.

Хвойная хлорофилло-каротиновая паста представляет собой густую водную эмульсию растворимых в бензине веществ хвойной лапки, в которых свободные кислоты нейтрализованы щелочью. С медицинской точки зрения это поливитаминно-фитонцидный препарат широкого круга действия. Он испытан во многих клиниках Москвы и Ленинграда и с успехом применяется при лечении разнообразных болезней, причем круг ее применения все расширяется. Поскольку все же спрос на пасту в медицине, как и на медикаменты вообще, не может быть постоянным и устойчивым, то для нее изыскана и продолжает расширяться другая, более постоянная область применения — косметика, которая в известной мере должна представлять область профилактической медицины.

При добавлении 3—5% хвойной хлорофилло-каротиновой пасты косметические изделия приобретают дополнительные свойства: улучшают состояние кожных покровов — заживляют мелкие ранки и ликвидируют некоторые дефекты кожи. Уже

выпускаются активированные изделия: мыло «Лесное», крем для бритья, зубная паста и разрабатывается рецептура других.

Технологический процесс состоит в том (рис. 67), что свежую хвойную лапку раздают в вальцах 1 и затем она поступает в экстрактор 3, где экстрагируется бензином. В перегонном кубе 8 от экстракта отгоняется бензин, а оставшиеся смолистые вещества в омылителе 9 обрабатывают водным раствором едкого натра.

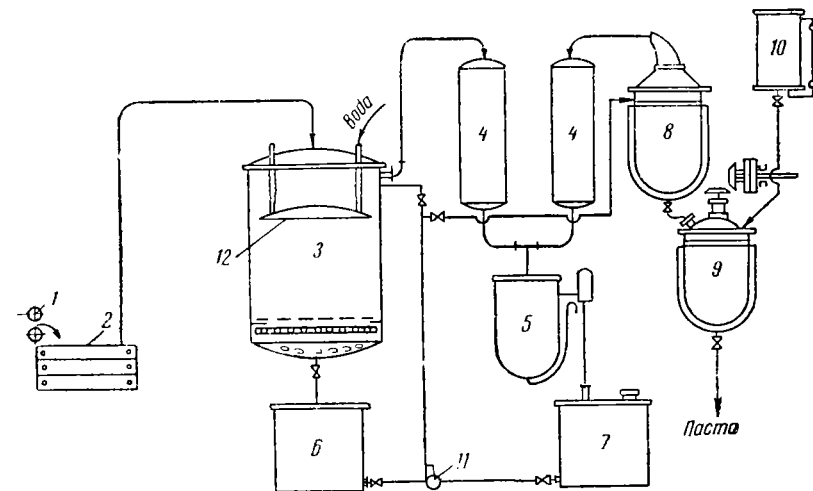


Рис. 67. Схема получения хлорофилло-каротиновой пасты:

1 — вальцы; 2 — ящик для дробленой хвои; 3 — экстрактор; 4 — холодильник; 5 — флорентина; 6 — бак-фильтр; 7 — бензобак; 8 — перегонный куб; 9 — аппарат для омыления; 10 — мерник для щелочи; 11 — насос для перекачки растворов; 12 — внутренний холодильник

Использование древесной зелени на корм

Из мелких древесных веток сейчас получают различные виды корма: силос, витаминную муку и хлопья, кормовые веники. По некоторым кормовым показателям веточные материалы заслуживают серьезного внимания. Так, веточные материалы не подвержены неурожаю, а хвойные породы являются единственным круглогодовым источником зеленого корма; древесная зелень содержит около 55% влаги, а травы 75—80%. Влажность играет большую роль при транспорте и сушке. Фактором, затрудняющим использование древесной зелени в качестве корма, является ее жесткость, поэтому зелень неохотно поедают даже взрослые животные. Молодняку же скармливать хвою даже опасно из-за возможности травмирования желудочно-кишечного тракта. Но сейчас выпускается молотковая кормовая дробилка ДКУ-1,2, которая превращает древесную зелень в мягкий, похожий на

вату материал (хлопья), которые с большим эффектом можно скармливать молодняку всех пород животных и птиц.

О кормовой ценности материалов судят по содержанию белка, жира, безазотистых экстрактивных веществ, клетчатки, золы (табл. 31), а о витаминной ценности — по содержанию β-каротина.

Таблица 31

Сравнительный кормовой состав

Порода	Сухой вес					Влажность в %
	белок	экстрактивные вещества	клетчатка	жир	зола	
Травы средние	6,0	50	25	2,2	7	70-75
Листья березы	10,5	45	22	4,5		63
Хвоя ели	10,7	55	22	7,3	4,9	50

По данным Солодкого, каротина содержится в хвое сосны и ели до 40 мг%, в листьях березы свыше 50 мг%, а в траве до 80 мг% (на сухой вес). Этими данными объясняется то, что древесная зелень с успехом применяется в качестве витаминной подкормки.

На корм идут древесные ветки, имеющие в отрубе диаметр до 0,8 мм. По характеру подготовки к скармливанию веточные кормовые материалы можно разделить на следующие виды: свежие дробленые, сушеные, силос. Свежие ветки применяют в виде хлопьев из веток лиственных пород зимней заготовки (наименее ценный веточный корм) и в виде хлопьев зеленых, витаминных. Сушеных веточных материалов имеется тоже два вида: веники и зеленая витаминная мука. Силос бывает либо чисто веточный (реже), либо комбинированный, когда ветки силосуют вместе с травами.

Поскольку всякая подготовка кормового материала к скармливанию обязательно в какой-то мере разрушает кормовые ингредиенты, особенно биологически активные вещества, то ясно, что для корма ценнее всего свежая дробленая древесная зелень, так как при такой обработке отрицательным фактором является только кратковременная аэрация при относительно низкой температуре во время дробления.

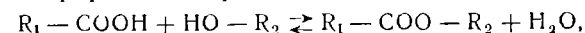
Веточные материалы сушат либо при невысокой температуре, но в течение довольно длительного времени (не меньше 2—3 суток), либо очень быстро (10—12 сек), но при очень высокой температуре — от 400° и выше.

Канифоль применяется во многих отраслях промышленности, а также служит исходным сырьем получения химическим путем новых ценных продуктов. Получение производных канифоли основывается на физических и химических свойствах смоляных кислот, которые при соответствующей обработке образуют соли щелочных металлов или мыло, а также соли тяжелых металлов, называемые резинатами. При взаимодействии канифоли со спиртами получаются эфиры. При других реакциях возможно образование спиртов, нитросоединений, аминов и т. п. При наличии у смоляных кислот ненасыщенного ядра возможны реакции изомеризации, полимеризации и конденсации, с получением при этом многих ценных соединений. При термическом разложении канифоли получают разнообразные канифольные масла. Ниже приводятся краткие сведения об основных производных канифоли.

Эфиры канифоли

Лакокрасочная промышленность выпускает широкий ассортимент лаков и эмалей на основе как естественных, так и искусственных смол. В больших количествах для изготовления лаков применяется канифоль. Высокое кислотное число канифоли, относительная мягкость, неустойчивость к атмосферным факторам не способствуют получению высококачественных лаков. Для их изготовления применяются эфиры канифоли, глифталевые смолы и резинаты канифоли. Лаки, изготовленные на эфирах канифоли, пригодны для покрытий железнодорожных мостов, железнодорожных и трамвайных вагонов, полов, мебели, автотранспортных машин, самолетов и т. д.

Естественная канифоль в отличие от других природных смол (копал, шеллак) не содержит в своем составе эфиров. Однако как вещество, состоящее в основном из смеси смоляных кислот, канифоль образует сложные эфиры со спиртами в определенных условиях. Чаще всего получают глицериновый эфир канифоли, называемый эфиром гарпиуса. Эфиры канифоли можно получать как с одноатомными, так и с многоатомными спиртами путем прямого взаимодействия этих веществ и канифоли, а также через обменные реакции солей смоляных кислот с хлороприлизводными углеводородов, например, с диалогенидами. Общая схема получения эфиров канифоли:



где:

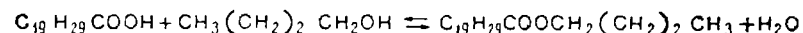
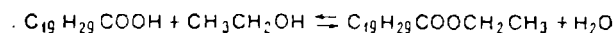
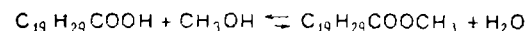
R_1 — радикал смоляной кислоты;

R_2 — радикал спирта.

Из уравнения видно, что реакция обратима. Для направления реакции вправо необходимо присутствие дегидратирующего вещества.

Получение эфиров канифоли с одноатомными спиртами

Абиетиновая кислота образует с одноатомными спиртами сложные эфиры. На практике для их получения используют метиловый, этиловый и бутиловый спирты. Название эфиров составляется из наименования спирта и смоляной кислоты: например: метилабиетат, этилабиетат, бутилабиетат и т. д. Химизм этих реакций такой:



Выделяющаяся реакционная вода затормаживает дальнейшее образование эфира. Для наиболее полного связывания канифоли со спиртом необходимо добавлять к ним в качестве

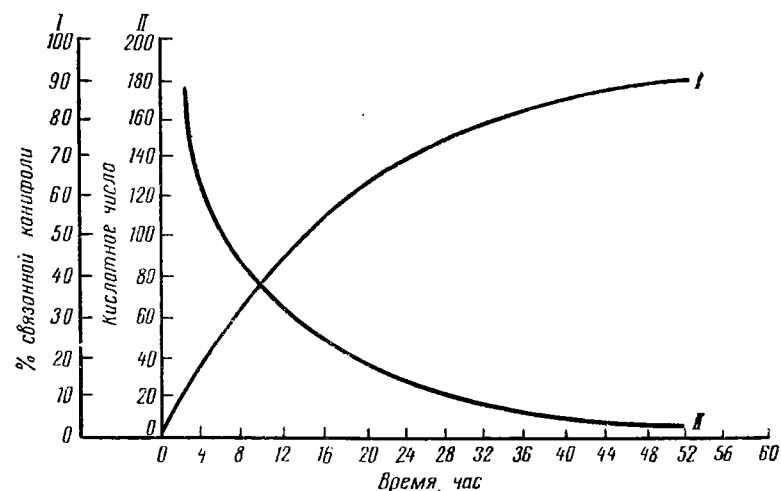


Рис. 68. Кривая этерификации при получении эфиров канифоли с одноатомными спиртами

дегидратирующего вещества концентрированную серную кислоту или еще лучше серную кислоту с содержанием свободного серного ангидрида 25%. Эфиры канифоли с одноатомными спир-

тами можно получать при температуре кипения спирта с перемешиванием. Реакцию этерификации контролируют по кислотному числу смеси канифоли и спирта. Обычно реакцию считают

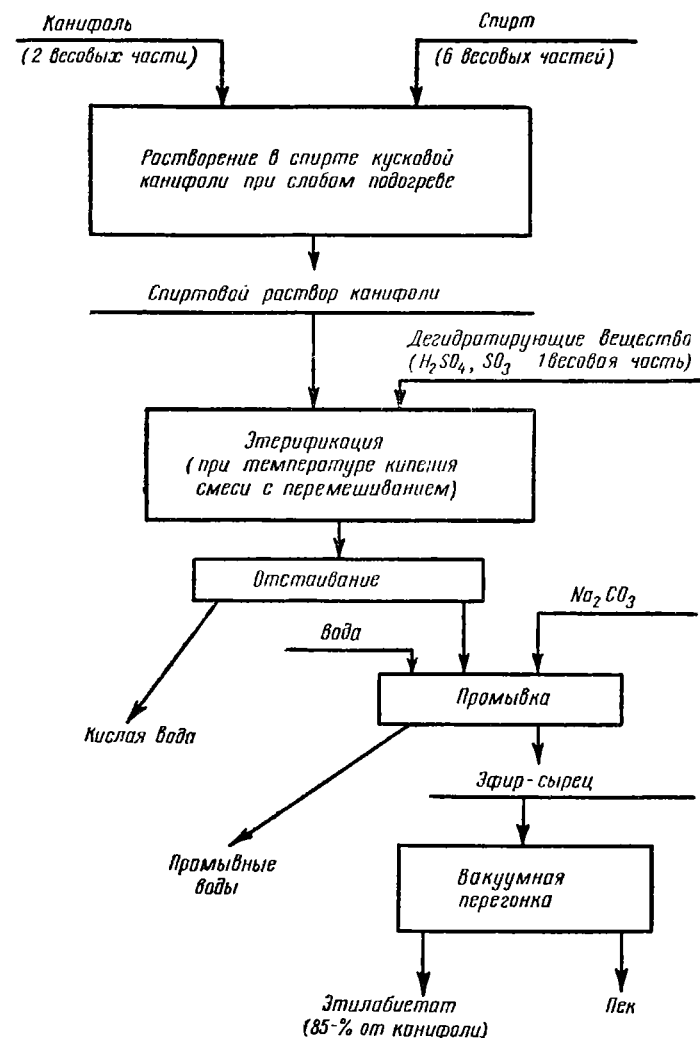
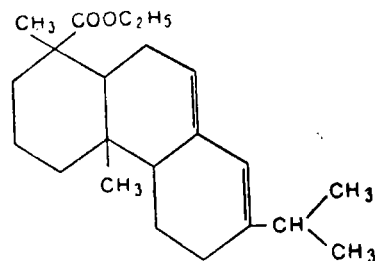


Рис. 69. Схема получения эфира канифоли с этиловым спиртом

законченной, когда кислотное число в пробах не превышает 15. Время этерификации в этих условиях очень большое и составляет 60—70 часов (рис. 68). Схема получения эфира канифоли с этиловым спиртом показана на рис. 69.

Этиловый эфир абиетиновой кислоты



Время взаимодействия канифоли с одноатомными спиртами можно значительно сократить, если вести процесс этерификации при температуре 300—400° и давлении 200—300 атм. При этих условиях не нужно вводить дегидратирующее вещество.

Получение эфиров канифоли с многоатомными спиртами

Из эфиров канифоли наибольшее практическое значение имеет глицериновый, который впервые был получен Шаалем в 1886 г. по следующему режиму: 100 кг канифоли нагревают до 180—210° и при перемешивании добавляют к ней 8—10 кг глицерина. Температуру повышают до 310°. После прекращения нагрева, но еще при температуре 250° добавляют 2—3 кг извести. Сплав выливают в противни, где эфир остывает. Полученный таким образом эфир гарпиуса, состоящий в основном из триглицеридов с примесью ди- и моноглицеридов, хорошо растворим в маслах, скипидаре и других лаковых растворителях.

Технология получения этого эфира состоит в том, что предварительно раздробленная канифоль поступает через подъемник в плавитель, снабженный змеевиками глухого пара. Если здесь же перерабатывается живица, то в плавитель вместо кусковой канифоли подают по обогреваемому трубопроводу горячую канифоль из колонн. В плавителе канифоль нагревается до 140—150° и при помощи вакуума поступает в этерификатор. Выделяющиеся в процессе плавки канифоли летучие масла поступают в холодильник, который придается плавителю. Одновременно с канифолью в этерификатор подают самотеком из мерника глицерин в количестве 12—13%, учитывая его потери и содержание в нем влаги. После этого с помощью электрообогрева температура в этерификаторе поднимается до 280°. При этой температуре и протекает в основном этерификация. Кроме того, нагревать аппарат можно топочными газами или каким-нибудь высокотемпературным органическим теплоносителем, например даутермом, который представляет собой эвтектическую смесь из дифенилового эфира $(C_6H_5)_2O$ и дифенила $(C_6H_5)_2$. Этерификатор обычно изготовлен из нержавеющей стали и имеет лопа-

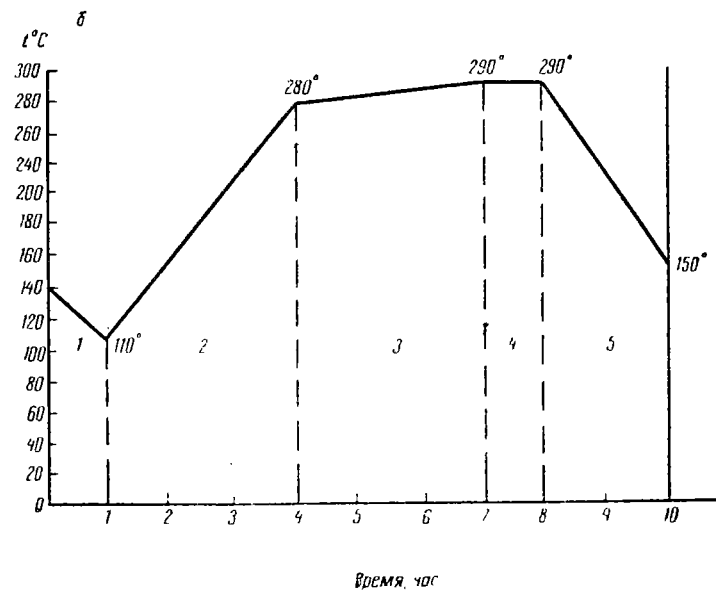
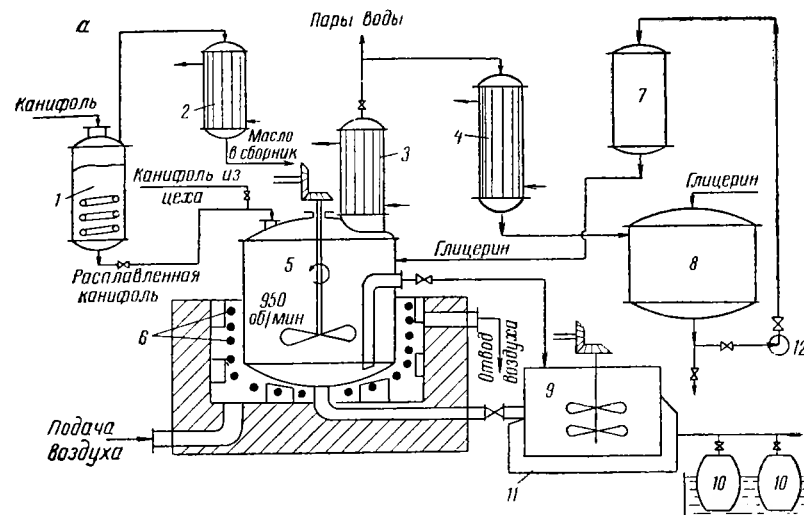


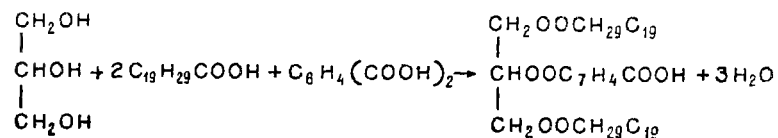
Рис. 70. Получение глицеринового эфира канифоли:

а — аппаратурная схема; б — температурный график; 1 — плавитель для канифоли; 2 — холодильник к плавителю; 3, 4 — холодильники к этерификатору; 5 — этерификатор; 6 — муфельные печи для обогрева этерификатора; 7 — мерник глицерина; 8 — сборник глицерина; 9 — смеситель-охладитель; 10 — бочки с эфиром; 11 — водяная рубашка к смесителю; 12 — насос для глицерина

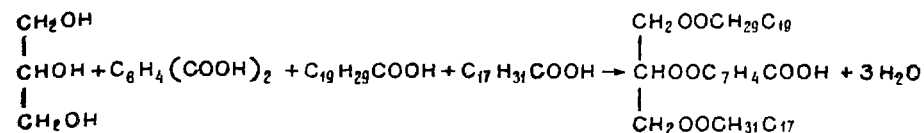
ную мешалку $n=950$ об/мин и соединен с конденсатором, который может работать и как обратный, и как прямой. Обратный холодильник служит для разделения паров воды и глицерина, отгоняющихся при этерификации. Пары глицерина в нем конденсируются, а водяной пар проходит далее для использования при теплообмене. В этот период холодильник охлаждается паром с температурой $105-110^\circ$. Получение эфира считается законченным, если кислотное число в пробе не превышает 15. Кроме того, пленка продукта после остывания должна быть вполне прозрачной. Избыточный глицерин отгоняют под вакуумом при температуре $280-290^\circ$ через прямой холодильник. Для повышения качества эфира лучше всего процесс этерификации вести в токе углекислоты. При этом устраняется вредное действие кислорода воздуха и исключаются всплески эфира от перегретых стенок этерификатора при сливе продукта. Готовый эфир охлаждают в смесителе с водяной рубашкой и мешалкой. Смеситель соединен с обратным холодильником. При температуре около 150° эфир разливают в бочки или противни. В смесителе можно готовить и лаки путем растворения глицеринового эфира канифоли в органических растворителях и добавки других веществ. Для ускорения этерификации целесообразно применять катализаторы, например: металлический цинк, окись кальция, уксуснокислый свинец в количествах от 0,01 до 0,15%. Добавка ZnO , кроме сокращения времени этерификации, дает светлый эфир с высокой температурой размягчения. Цвет эфира заметно улучшается введением SO_2 , а температура размягчения эфира повышается путем продувки перегретым паром для удаления канифольных масел. На рис. 70, а приведена схема получения глицеринового эфира канифоли, а на рис. 70, б температурный график этого процесса. Для получения 1 т эфира примерно расходуется 1000 кг канифоли и 135 кг глицерина, 420 кВт-ч электроэнергии, 0,5 т пара и 4 м³ воды.

Глифталевая смола

В масляных лаках часто применяется глифталевая смола, которая представляет собой сложный эфир глицерина, канифоли и фталевой кислоты

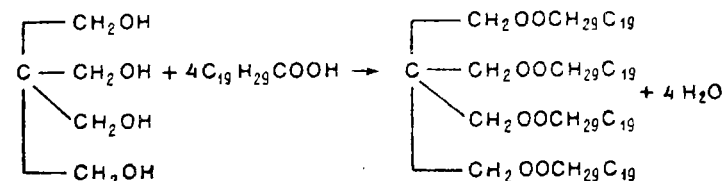


или глицерина, фталевой кислоты, канифоли и линолевой кислоты



Пентаэритритовый эфир канифоли (ПЭК)

Пентаэритритовый эфир канифоли (ПЭК) получается при взаимодействии четырехатомного спирта пентаэритрита с канифолью по реакции



Пентаэритрит — белое кристаллическое вещество с температурой плавления $252-255^\circ$, растворим в воде и спирте, но нерастворим в углеводородах. Пентаэритритовый эфир канифоли получается по той же технологической схеме, что и глицериновый. На 1 т этого эфира расходуется 1 т канифоли и 120 кг кристаллического пентаэритрита.

Ксилитовый эфир канифоли

В 1955 г. в Центральной научно-экспериментальной лесохимической лаборатории Роспромсовета проведено исследование по замене глицерина при этерификации канифоли пятиатомным спиртом ксилитом, который получается при гидролизе сельскохозяйственных отходов.

Ксилит ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$) — белое кристаллическое вещество с температурой плавления 90° . Установлено, что он с канифолью хорошо взаимодействует при температуре $280-290^\circ$. Оптимальное количество ксилита — 25% от веса канифоли. Время этерификации до получения кислотного числа продукта 12—13 составляет 15 часов. При применении катализаторов (CaO — 0,1% или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — 0,15%) оно уменьшается до 10 часов. Проведение этерификации в среде CO_2 позволяет получить более светлый эфир, чем исходная канифоль, а применение вакуума в конце процесса повышает температуру размягчения эфира. Ксилитовый эфир канифоли по своим физическим и химическим свойствам близок к глицериновому эфиру (табл. 32).

Он хорошо растворим в спирто-бензольной смеси и других органических растворителях, применяемых в лакокрасочной промышленности. Из ксилитового эфира канифоли готовились

Физико-химические свойства эфиров канифоли

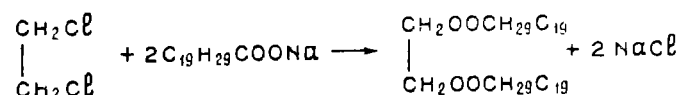
Показатели	Нормы ТУ МЛБП 310 — 53 на глицериновый эфир канифоли		Ксилитовый эфир канифоли
	I сорт	II сорт	
Цвет по иодометрической шкале	150	Не темнее 700	76
Кислотность в мг КОН на 1 г эфира	13	Не более 18	12,7
Температура размягчения в ° по Кремер-Сарнову	70	Не ниже 67	71
Зольность в %	0,15	Не более 0,20	0,04

мебельные, масляные и нитролаки, не уступающие по качеству лакам на глицериновом эфире канифоли.

Для получения сложных эфиров канифоли можно применять также спирты, содержащие шесть гидроксильных групп — сорбит, маннит и др.

Гликолевые эфиры канифоли

Гликолевые эфиры канифоли получал академик В. В. Шкателов с сотрудниками. Они действовали дихлорэтаном на спиртовый раствор абиегата натрия. Реакция протекала по уравнению

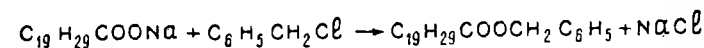


На 10 весовых частей абиеиновой кислоты брали 3,5 части дихлорэтана, 1,86 части КОН и 20 частей безводного этилового спирта. Опыты проводились в автоклаве при температуре 130—135° и давления 7—9 атм в течение 2,5 часа. Выход этиленгликолевого эфира составлял 50% от абиеиновой кислоты.

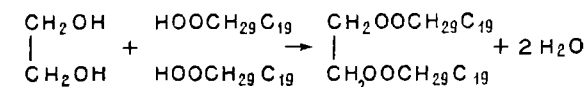
В ЛТА им. С. М. Кирова разработаны способы получения этиленгликолевых эфиров из канифольного мыла или мыльных щелоков без участия в этом процессе спирта. Если исходным материалом являлась канифоль, то вначале ее обрабатывали щелочью. К полученному канифольному мылу добавляли дихлорэтан с избытком в 20% от теоретически необходимого количества. Температуру в автоклаве повышали до 130—140°, а давление до 4—6 атм. В автоклаве была мешалка ($n=150$ об/мин). При этих условиях за 5 часов свыше 75% канифоли переходило в эфир. В опытах с дихлорэтаном были опробованы водные растворы с содержанием канифольного мыла от 5 до 81%. Установлена возможность получения этиленгли-

колевого эфира канифоли также непосредственно из мыльных щелоков, которые получают при щелочной экстракции осмольной щепы. От мыльных щелоков отгоняют скипидар и после этого их обрабатывают дихлорэтаном. Эфир-сырец облагораживают, промывая теплой водой для удаления остатков канифольного мыла, а затем подсушивают при температуре 115—120° до осветления. Полученный таким образом этиленгликолябиетат является товарным продуктом и может не подвергаться вакуумной разгонке. По этой схеме переработки пневого осмола возможно с высокой экономической эффективностью использовать мелкие и средние сырьевые базы осмола.

Если вместо дихлорэтана применять хлористый бензил, то при тех же условиях из канифольного мыла или из мыльных щелоков можно получить бензилабиетат. Реакция протекает по уравнению



Гликолевые эфиры канифоли получают также при непосредственном взаимодействии этиленгликоля и канифоли по реакции



При температуре 200° этерификация протекает за 9 часов. Кислотное число снижается со 160 до 12. При применении катализаторов таких, как цинковая пыль, хлористый цинк, фенолформальдегидная смола, уменьшается время этерификации до 5 часов, снижается и кислотное число эфира до 10. Выход продукта составляет 90—95% от теоретического, или 100% от веса исходной канифоли.

Физико-химические свойства эфиров канифоли

Эфиры канифоли, полученные с одноатомными спиртами, а также этиленгликолевые эфиры представляют собой вязкие жидкости, сохраняющие свою текучесть и при температурах минус 50°. Удельный вес их колеблется в пределах от 1,01 до 1,09, температура кипения при 5 мм рт. ст. 200—220°. Эти эфиры нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях и маслах.

Глицериновый, пентаэритритовый и ксилитовый эфиры канифоли — твердые вещества с более высокой температурой размягчения, чем исходная канифоль, кислотным числом 10—15. По внешнему виду они похожи на канифоль, но отличаются от нее более блестящей поверхностью и тем, что дают быстросохнущую пленку, которая устойчива по отношению к атмосферным факторам. Эфиры канифоли с многоатомными спиртами хорошо растворимы в лаковых растворителях.

Пентаэритритовый эфир канифоли (ПЭК) (по американской терминологии — пенталин) ($C_{85}H_{124}O_8$) имеет температуру размягчения $105-110^\circ$. Растворимость этого эфира на 100 г растворителя следующая: в спирте — 1 г эфира; в ацетоне — 9 г; скипидаре — 26 г; бутаноле — 62 г; спирте-бензоле 1:1 — 70 г; толуоле — 102 г; этилацетате — 150 г, бутилацетате — 180 г. В серном эфире, дихлорэтаноле и авиабензине этот эфир растворяется во всех отношениях. Температура размягчения пентаэритритового эфира канифоли повышается при добавке к нему других эфиров и смол, например: ПЭК + 20% бетулинового эфира канифоли — 112° , ПЭК + 5% фенолформальдегидной смолы — 138° . ПЭК, полученный из полимеризованной канифоли, имеет температуру размягчения 140° ; пенталин М («Геркулес», США) — 165° . При этерификации димера канифоли пентаэритритом получается эфир с температурой размягчения 190° . Высокоплавкие эфиры канифоли получают также при этерификации ее с многоатомными спиртами в присутствии диалкоидглицерина глицерина. Широкое распространение в США имеет смоляной спирт 8, который представляет собой смесь моно-, ди- и триглицеридных эфиров канифоли. Смоляной спирт 8 имеет молекулярный вес 500, содержание гидроксильных 4—5% и кислотное число от 0 до 5. По запаху напоминает канифоль. При комнатной температуре — густая жидкость, на холоде застывает, нерастворим в воде, но хорошо растворяется в обычных лаковых растворителях. Смоляной спирт 8 хорошо совместим с нитроцеллюлозой и многими другими пластификаторами, а также с жирными кислотами и маслами. Пленочные покрытия, изготовленные на основе этого спирта, широко применяются в автомобильной промышленности. Смоляной спирт 8 используется для получения заменителей кожи, упаковочных материалов, каучуковых цементов и т. д. При взаимодействии смоляного спирта 8 с малеиновым или фталевым ангидридами получают твердые смолы.

Применение эфиров канифоли

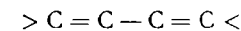
Эфиры канифоли широко применяются в самых разнообразных отраслях промышленности. Главным образом они используются в лакокрасочной промышленности при изготовлении всевозможных лаков и эмалей, водонепроницаемых и щелочустойчивых красочных покрытий, типографских красок, цветных карандашей и др. В качестве пластификатов эфиры канифоли широко используются в производстве пластических масс, в резиновой промышленности, чтобы придать морозоустойчивость и эластичность техническим резиновым изделиям, в кожевенной промышленности для так называемой жировки кож (импрегнирование), в электротехнике при изготовлении изоляционных материалов, при изготовлении линолеума и т. д.

Производство эфиров канифоли на канифольно-скипидарных

заводах повышает экономику производства, так как эфиры на 35—40% дороже исходной канифоли. Кроме того, производство эфиров канифоли обеспечивает более равномерную загрузку рабочих на канифольно-терпентинных заводах в течение всего года.

Диспропорционированная канифоль

В последние годы канифоль стали применять для получения синтетического каучука. Калийное канифольное мыло является хорошим эмульгатором при эмульсионной полимеризации. Бутадиенстирольный каучук, полученный на этом эмульгаторе, по качеству лучше, чем полученный на некале, который представляет собой натриевые (или другие) соли ароматических сульфокислот. Некаль трудно отмывается от каучука даже теплой водой. При этом требуется сложная очистка промывных вод. Некаль на заводах СК заменяется канифольным эмульгатором. Наибольшую скорость полимеризации обеспечивают канифольные мыла, приготовленные из модифицированной канифоли. В основу модифицирования канифоли с целью получения эмульгаторов для процессов полимеризации могут быть положены многочисленные химические превращения, приводящие к устранению сопряженных двойных связей:



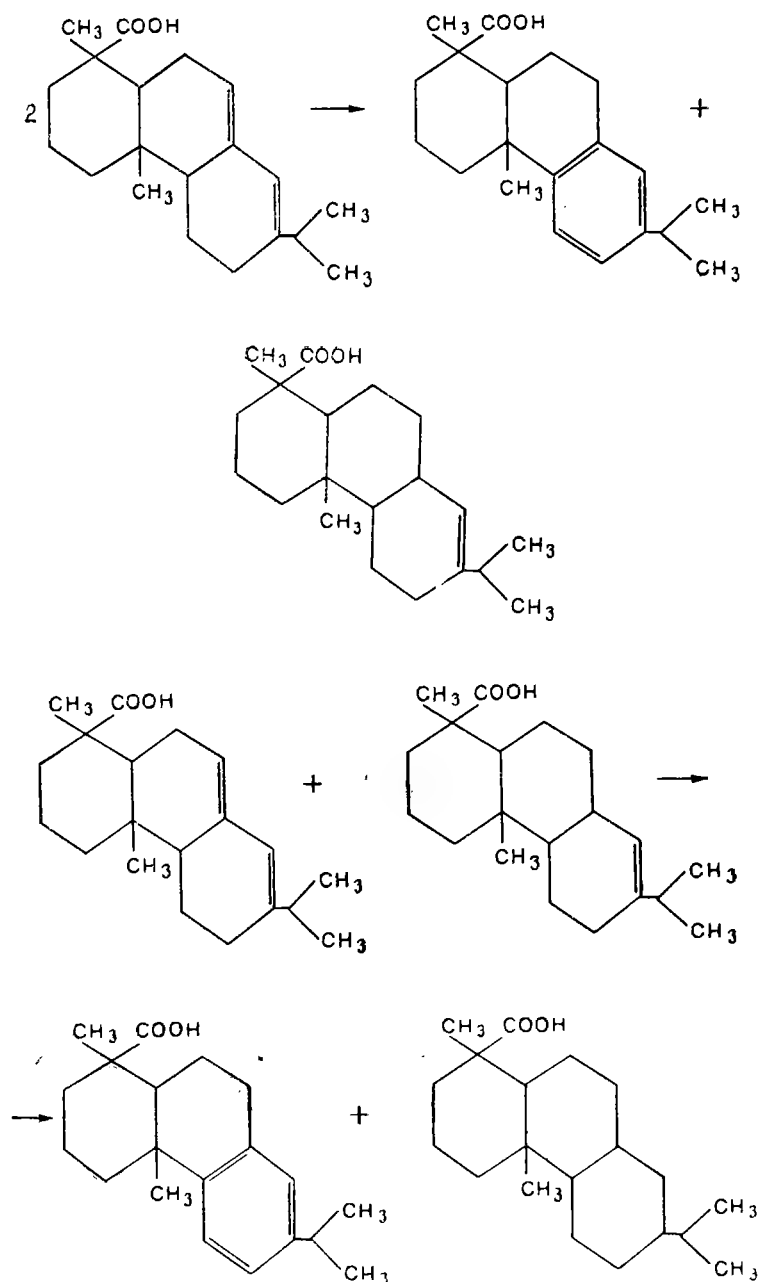
Практически могут быть использованы:

- 1) гидрирование двойных связей;
- 2) диспропорционирование, под которым понимается межмолекулярное перераспределение водорода с образованием ароматического ядра и продуктов гидрирования;
- 3) полимеризации за счет сопряженных двойных связей;
- 4) специфические реакции сопряженных связей, например присоединение малеинового или фталевого ангидрида и т. д.

Модифицирование канифоли (гидрирование или диспропорционирование) позволяет получать высококачественный эмульгатор для полимеризации каучука. Процесс диспропорционирования сопровождается отщеплением молекулярного водорода. ВНИИСК рекомендует следующий режим диспропорционирования канифоли: температура в автоклаве из нержавеющей стали (мешалка) 220° . Давление (углекислоты) атмосферное. Катализатор — «никель на кизельгуре» (суспендированный никельный катализатор) в количестве 4% от веса канифоли или палладинированный уголь.

Продолжительность диспропорционирования 10—15 часов. Состав полученной канифоли, по исследованиям Леблех и Лоуренса (хроматографическим методом): дегидроабетиновая кислота ($C_{20}H_{28}O_2$) — 65%; дигидроабетиновая ($C_{20}H_{32}O_2$) — 21%; тетрагидроабетиновая ($C_{20}H_{34}O_2$) — 5%; остальные кислоты — 7%. Как видно, диспропорционированная канифоль состоит в ос-

новном из пироабietiновых кислот. Схемы образования их из абietiновой кислоты:



В США диспропорционированную канифоль выпускают под названием «Дрезинат» № 87, 89, 90, 214, 731 (фирма Геркулес Паудер); «Горит» (фирма Дикси Пайн Продактс); «Найлокс резин» (фирма Нью-Порт индустрис) и т. д. Кислотное число в диспропорционированной канифоли должно быть не менее 150, а содержание абietiновых кислот в ней не более 5%.

Гидрирование канифоли (гидрогенизация)

Смоляные кислоты имеют чаще всего две двойные связи, поэтому канифоль неустойчива к кислороду воздуха и другим атмосферным факторам. Вследствие этого у канифоли изменяются физические и химические свойства, что является нежелательным для целого ряда потребителей. Для получения более устойчивого продукта канифоль гидрируют. Водород при этом присоединяется по месту двойных связей. При нормальной температуре и давлении в присутствии платинового катализатора (платиновая чернь) сравнительно легко насыщается водородом одна двойная связь как у первичных, так и у вторичных смоляных кислот. Соответственно получают: дигидродекстропимаровую кислоту с температурой плавления 240—241° и $[\alpha]_D + 19,43^\circ$, дигидролевопимаровую кислоту с температурой плавления 142—144° и $[\alpha]_D + 24^\circ$, дигидро- α -сапиновую кислоту с температурой плавления 195° и т. д. При более жестких условиях гидрирования (повышенная температура, более активный катализатор, гидрирование в растворах уксусной кислоты) насыщается водородом и вторая двойная связь и образуются тетрагидросмоляные кислоты, например тетрагидроабietiновая кислота $C_{20}H_{34}O_2$.

Ниже приведены основные физико-химические показатели гидрированной канифоли, полученной в ЛТА:

	Канифоль	
	исходная	гидрированная
Температура каплепадения в °	72,4	84,9
Кислотное число	172,6	171,6
Число омыления	179,8	179,4
Бромное число	119	61,9
Иодное число	201,7	106,8
Угол вращения в °	+0,63	—0,65
Элементарный состав:		
% C	72,02	71,71
% H	9,18	10,73

Гидрированная канифоль стебилайт, выпускаемая фирмой Геркулес (США), имеет следующую характеристику:

	Стебилайт	
	A-1	A-2
Температура каплепадения в °	141	137
Кислотное число	167	162
Число омыления	169	168
Содержание неомыляемых в %	7,5	8
Содержание НПЭ в %	0,2	0,2
Цветность	светлее канифоли марок X и WW	

На Воронежском жировом комбинате канифоль в промышленных условиях гидрируют в автоклаве емкостью 4,8 м³ с мешалкой. Раздробленную канифоль (3 т) загружают в автоклав и нагревают паром до 230—240°. Затем вводят катализатор — формиат никеля в количествах 1,2—1,5% (считая на металл) от веса канифоли. После этого включают мешалку и подают водород. В этих условиях на гидрирование канифоли до йодного числа 9—10 затрачивается 41—47 часов.

Скорость насыщения канифоли водородом в период уменьшения йодного числа до 15 примерно в 2 раза больше, чем в период от 15 до 10. Это связано, очевидно, с более трудной гидрируемостью дигидроабетиновой кислоты. В процессе гидрирования частично разлагаются смоляные кислоты, главным образом декарбоксилируются, в результате чего кислотное число снижается со 170 до 155.

Гидрированная канифоль ввиду своей устойчивости не меняет цвета при действии воздуха и солнечного света и сохраняет эластичность. Ее используют для изготовления высококачественных клеев при проклейке бумаги и поверхностей ее покрытиях. Глицериновые эфиры гидрированной канифоли применяются при изготовлении лаков с большей стойкостью цвета. Кроме того, гидрированная канифоль, длительно сохраняющая эластичность, используется в медицине для приготовления хирургических повязок.

Полимеризованная канифоль

Электротехнические свойства канифоли зависят от качественного состава этого продукта, а также от количественных соотношений смоляных кислот и нейтральных веществ, содержащихся в канифоли. Кроме того, канифоль имеет склонность к кристаллизации. Закристаллизовавшаяся канифоль непригодна для изготовления изоляционных материалов в электротехнической промышленности. Для стабилизации электропроводимости канифоли и сокращения диэлектрических потерь при применении ее в электротехнике выпускаются специальные сорта канифоли, так называемая кабельная канифоль.

Одним из видов этого продукта является полимеризованная канифоль. Маслоканифольные массы МП-1, изготовленные из

полимеризованной канифоли, по значению тангенса угла диэлектрических потерь становятся практически однозначными и находятся на уровне брейт стока. У полимеризованной канифоли величина сопротивления электротокам на пробой повышается в 20 раз. При длительном нагревании с катализаторами полимеризованная канифоль не кристаллизуется.

Полимеризуют канифоль действием концентрированной серной кислоты. Для этого готовят 50%-ный раствор канифоли в бензине, который и обрабатывают 85%-ной H₂SO₄. Количество серной кислоты должно быть не менее 15% от веса канифоли в пересчете на моногидрат. Канифоль полимеризуется при температуре 30—40° в течение 6 часов при постоянном перемешивании. Кроме полимеризованной канифоли, в результате побочных реакций образуются смолы. Для выделения их из полимеризата последний разбавляют бензином до концентрации канифоли 30—35%. После этого смесь отстаивают. Образовавшийся слой кислоты и смолы сливают, а полимеризат обрабатывают острым паром для разрушения сульфосоединений, которые способствуют образованию эмульсий при последующих промывках (3—4 раза) полимеризата водой, подогретой до 60—65°. В процессе паровой обработки выделяется сернистый газ и отгоняется бензин в количестве 15—20% от находящегося в растворе.

Бензин отгоняется сначала при обогреве аппаратов только глухим паром. При уваривании полимеризованной канифоли подается острый пар, которым отгоняется 10% бензина. Выход полимеризованной канифоли составляет 94—96% от исходной. Сравнительная характеристика свойств полимеризованной и исходной канифоли следующая.

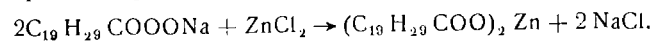
	Канифоль:	
	исходная	полимеризованная
Молекулярный вес по Расту	342	488
Температура размягчения по Кремер-Сарнову в °	70	95
Кислотное число	167	153
Вязкость 60%-ного раствора в толуоле (в сантистоксах)	24,6	43,4

Полимеризованная канифоль, кроме электротехники, применяется также в лакокрасочной промышленности и др.

Согласно временным техническим условиям (ВТУ 779—57) канифоль кабельная, представляющая собой продукт сернокислотной обработки живичной канифоли, — это прозрачная стекловидная масса, по цвету не темнее эталона «D». Кислотное число 153—165, температура размягчения 80—95°, содержание серы не более 0,015%. Склонность к кристаллизации отсутствует.

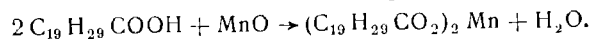
Отвержденная канифоль (резинаты)

В лакокрасочной промышленности, кроме эфиров канифоли, часто применяется препарированная, или отвержденная, канифоль, которую получают сплавлением ее с известью или со смесью извести и окиси цинка. Сплавливают при температуре 200—280°. Полученные кальцевые или цинковые соли смоляных кислот называют резинатами. Резинаты значительно тверже, чем исходная канифоль, хорошо растворяются в органических растворителях и имеют повышенную (на 15—25°) температуру плавления. По внешнему виду они мало чем отличаются от канифоли. Кислотное число снижается при обработке известью и окисью цинка до 80—90. Лак на основе канифоли, препарированный одной известью, получается твердым, но мало устойчив к внешним воздействиям и воде. Получаются лучшие результаты, если вместе с известью вводить и окись цинка. Для полной нейтрализации канифоли требуется 10—11% извести. При сплавлении берут не более 8% или 4—5% извести и 1—2% ZnO. Резинаты можно получать не только сплавлением, но и осаждением, например: при взаимодействии раствора канифольного мыла с раствором хлористого цинка



В СССР и за границей выпускается много сортов резинатов цинка, имеющих температуру плавления 120—130° и низкое кислотное число, доходящее до 0 (достигается полная нейтрализация всех смоляных кислот). В США выпускается светлая смола цирекс, содержащая 9,6% Zn с температурой плавления 129,5°. Реакция на кислотность отрицательная. Цирекс совершенно нейтрален по отношению к основным пигментам. Вступает в реакцию с кислотными веществами, образуя нейтральные соли или мыло.

Соли смоляных кислот, полученные сплавлением канифоли с окислами металлов, применяются в лакокрасочной промышленности в качестве сиккативов, например:



Резинат марганца хорошо растворяется в маслах, скипидаре, бензине и других растворителях. Добавленный в небольших количествах в масло лаков и красок он ускоряет процесс окисления и полимеризации, т. е. образования твердой пленки. Сиккативами могут быть и другие резинаты, например резинат свинца, кальция, цинка и др.

Получение абиединовой кислоты

Смоляные кислоты при действии на них минеральных кислот легко изомеризуются, образуя в качестве конечного и более устойчивого продукта изомеризации абиединовую кислоту. Этим

методом можно получать техническую абиединовую кислоту из живичной канифоли в процессе переработки сосновой живицы (рис. 71). После отгонки скипидара недоваренную канифоль переводят в куб-сатуратор, куда подают газообразный хлорид

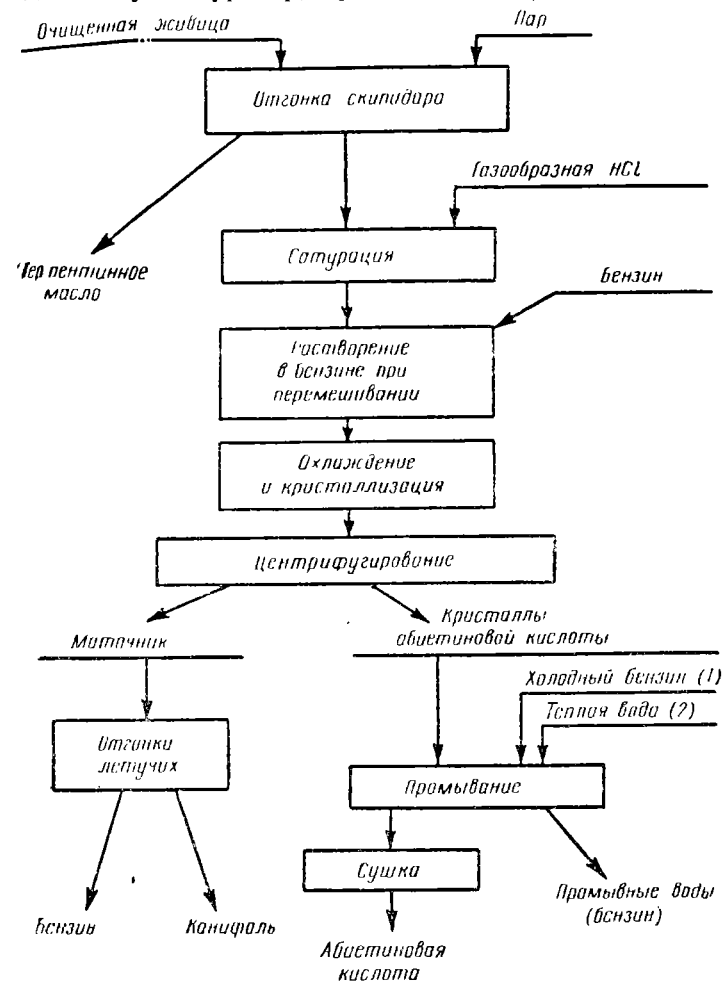


Рис. 71. Схема получения абиединовой кислоты из живицы

сый водород (получают его действием концентрированной серной кислоты на хлористый натрий) и острый пар. Когда прекратится отгонка скипидара, в горячую массу добавляют при перемешивании бензин в количестве 20—25% от сырой абиединовой кислоты. Для охлаждения масса поступает в кристаллизатор,

где выпадают кристаллы абиединовой кислоты. Кристаллы от маточника отделяют на центрифугах. Здесь кристаллы промывают вначале холодным бензином, мало растворяющим на холоде абиединовую кислоту, а затем теплой водой, удаляющей остатки бензина и соляной кислоты. Для окончательного высушивания кристаллическую абиединовую кислоту направляют в сушилку камерного типа. В результате получается сухая белого или желтоватого цвета кристаллическая абиединовая кислота с содержанием кислоты 96—97%. Ее используют многие производства, особенно лакокрасочные, для получения эфиров.

Глава 16

ПРОИЗВОДНЫЕ СКИПИДАРА

Скипидары, а особенно терпентинное масло, являются ценным сырьем для химической промышленности. Терпены применяются в целом ряде синтезов. В настоящее время широко распространены в промышленности производство терпингидрата, терпинеола, скипидарного флотационного масла и производство синтетической камфары. Кроме того, в ряде зарубежных стран получают и другие производные скипидаров. Полимеризация пиненов позволяет получить дитерпены и политерпены. Гидроперекиси различных терпенов, образующихся при окислении скипидаров кислородом воздуха, являются хорошими катализаторами при полимеризации. В процессе производства синтетического каучука гидроперекиси пинана и ментана применяются наравне с гидроперекисями кумена, которые считаются до сих пор лучшими катализаторами в этой отрасли промышленности.

Пиновая кислота, получаемая при двухстадийном окислении α -пинена озонем, применяется в производстве высококачественных и низкотемпературных пластификаторов и смазок. Эфиры пиновой кислоты хорошо смешиваются с присадками к смазочным маслам как антиоксиданты, ингибиторы коррозии — средства от износа и средства против вспенивания.

При окислении кислородом воздуха скипидара без пинена (отходов камфарного производства) получают окситерпеновый растворитель и окситерпеновую смолу, из которых, вместе с другими компонентами, изготавливается терпено-коллоксилиновый лак (ТК-3).

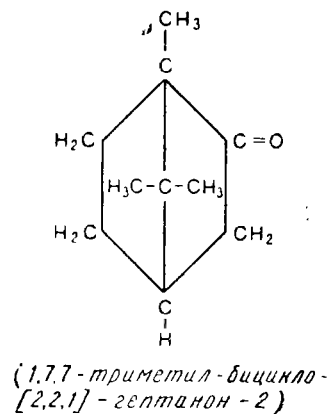
При синтезе: пинен $\rightarrow$ лимонен $\rightarrow$ цимол $\rightarrow$ терефталевая кислота и при последующей конденсации этой кислоты с этиленгликолем образуется высокомолекулярный эфир линейной структуры полиэтилентерефталат, который в расплавленном состоянии может вытягиваться в нити. Такой вид искусственного волокна называется терилоном.

Хлористый борнил и хлор-камфен являются инсектицидами и фунгицидами, применяемыми главным образом в сельском хозяйстве.

В настоящей главе приводятся краткие сведения о синтезе камфары из скипидара применительно к технологическому процессу получения на наших заводах этого основного производного скипидара.

Камфара, широко применяемая в промышленности, является продуктом натуральным или искусственным (синтетическим), полученным из скипидара. Синтетическую камфару получают также из пихтового эфирного масла. Природная камфара широко распространена в растительном мире. Она встречается в шалфейном, розмариновом, танацетовом эфирных маслах, а также в эфирном масле из тысячелистника, сумаха, дикой рябины и др. Сравнительно много содержится камфары в эфирном масле, которое добывают из листьев, древесины и корней камфарного лавра.

Камфара — $C_{10}H_{16}O$ — кетон терпенового ряда. Структурная формула



Камфара — полупрозрачное кристаллическое вещество белого цвета, с характерным запахом и жгучим вкусом. Она очень летуча и возгоняется при нормальной температуре, плавится при 178—179° и кипит при 209°. Удельный вес камфары 1,00—0,9853, угол вращения $[\alpha]_D + 44^\circ$ (в 20%-ном спиртовом растворе). Синтетическая камфара, полученная из скипидаров, оптически неактивна. Теплосодержание камфары 0,5 ккал/кг·град, теплота испарения 92,5 ккал/кг, теплота сгорания 1413 ккал/кг. Скрытая теплота плавления камфары равна 8,3 ккал/кг. Коэффициент теплопроводности ее в условиях воднопаровой перегонки, если учесть, что термическое сопротивление слоя складывается из воды (48%) и камфары (52%), составляет 0,3 ккал/м·час·°C. При получении и очистке камфару часто перегоняют с паром.

Как показывают заводские данные, расход пара на перегонку камфары практически составляет 4—5 кг/кг, а общий коэффициент теплопередачи для холодильников с механической очисткой — 120 ккал/м²·час °С, с ручной — 60.

Камфара растворима во многих органических растворителях (спирте, углеводородах, простых и сложных эфирах, кислотах) и сама является растворителем. В воде она растворяется незначительно: 1 кг в 1300 л воды. В холодной воде растворяется лучше, чем в горячей. Кусочек камфары, брошенный в воду, приходит в быстрое вращательное движение.

Химические свойства камфары определяются тем, что она является насыщенным циклическим кетоном терпенового ряда.

Возможность получения искусственной камфары была впервые доказана Бертелло в 1850 г., когда он получил ее путем окисления камфена. В 1858 г. этот исследователь, нагревая пиненхлоргидрат с мылом и бензоатом натрия, получил и камфен. Детальная разработка способа, получившего название пиненхлоргидратного, была проведена Стефаном и запатентована Шерингом в 1901 г. В производственных условиях камфара из скипидара впервые была получена химической компанией Честер в Нью-Йорке, построившей в конце прошлого столетия завод на острове Фокс.

В Советском Союзе академиком В. Е. Тищенко и его учениками разработан отечественный способ получения синтетической камфары, успешно внедренный в промышленность. По этому способу, получившему название изомеризационного, или каталитического, работают камфарные заводы не только в СССР, но и во многих других странах.

Этот способ получения камфары из скипидаров отличается сравнительно с другими простотой конструкции аппаратуры и широким применением катализа. Технологический процесс состоит из следующих основных операций: 1) ректификации скипидара; 2) изомеризации пинена; 3) этерификации камфена; 4) омыления эфира; 5) дегидрогенизации (дегидрирования) изоборнеола; 6) очистки сырой камфары. Вспомогательными операциями являются: приготовление катализаторов для изомеризации и дегидрирования и также регенерация муравьиной кислоты из растровов натрийформата.

Схема синтеза камфары приведена на рис. 72

Ректификация скипидара. Для получения камфары применяется главным образом живичный скипидар. Состав его, по данным Нейво-Рудянского завода, приведен в табл. 33.

Синтез ведут на α-пинене. В этом процессе участвуют и β-пинен. Другие терпены, входящие в состав живичного скипидара, в синтезе камфары не участвуют, а только усложняют процесс побочными реакциями и вызывают необходимость очистки от этих балластных веществ промежуточных и конечных продуктов производства. Поэтому из живичного скипидара вы-

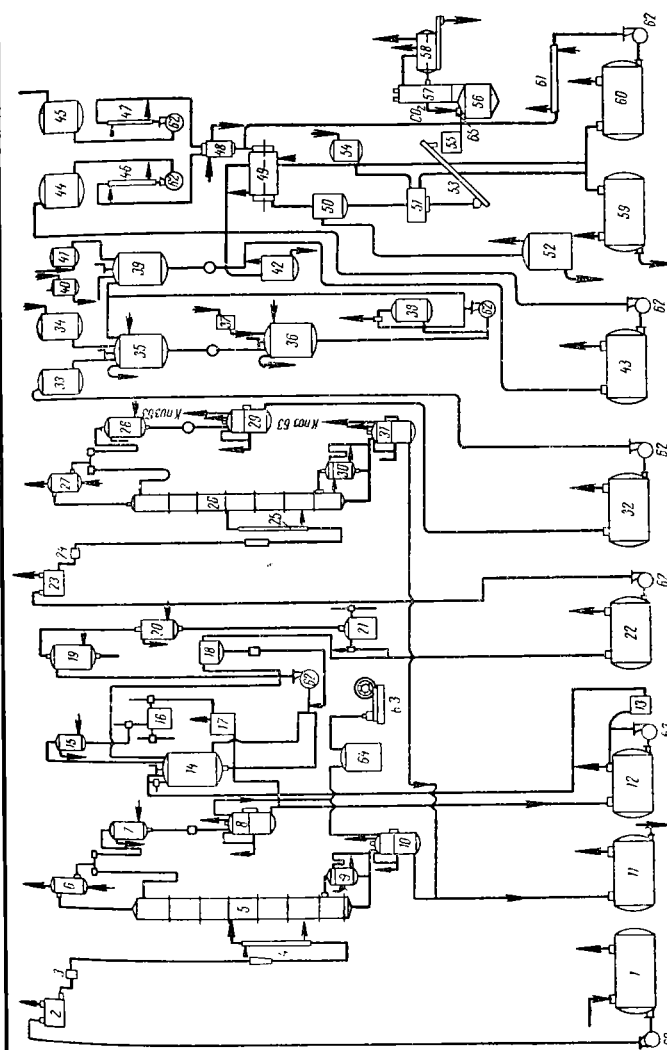


Рис. 72. Схема синтеза камфары по изомеризационному методу:

1 — истерта ректификационная колонна; 2 — напорный бак; 3 — бак подогретого масла; 4 — подогреватель для скипидара; 5 — ректификационная колонна; 6 — дефлегматор; 7 — холодильник; 8 — вакуум-приемник пиненовой фракции; 9 — каландра; 10 — вакуум-приемник кубовых остатков; 11 — сборник кубовых остатков; 12 — сборник пиненовой фракции; 13 — сляноватный фильтр; 14 — изомеризатор; 15 — холодильник; 16 — флорентина; 17 — сборник к флорентине; 18 — рапный бак; 19 — аппарат для отгонки; 20 — холодильник; 21 — флорентина; 22 — сборник изомеризата; 23 — напорный бак для изомеризата; 24 — ректификационная колонна; 25 — дефлегматор; 26 — холодильник; 27 — вакуум-приемник кубовых остатков; 28 — сборник камфена; 29 — вакуум-приемник камфена; 30 — каландра; 31 — мерник муравьиной кислоты; 32 — фортефигура; 33 — окончательный этерификатор; 34 — мерник камфена; 35 — мерник муравьиной кислоты; 36 — фортефигура; 37 — мерник для серной кислоты; 38 — сборник нейтрального эфира; 39 — мерник для воды; 40 — мерник для воды; 41 — мерник для воды; 42 — подогреватель для эфира; 43 — сборник нейтрального эфира; 44 — мерник нейтрального эфира; 45 — мерник для воды; 46 — подогреватель для эфира; 47 — центрифуга; 48 — диаметральный омылатор; 49 — кристаллизатор; 50 — промежуточная емкость; 51 — центрифуга; 52 — сборник изоборнеола; 53 — наклонный шнек; 54 — мерник воды; 55 — бункер для изоборнеола; 56 — испаритель; 57 — контактор; 58 — конденсатор для камфары; 59 — сборник промывных вод; 60 — сборник шлоков; 61 — холодильник оборотного шлока; 62 — насос; 63 — вакуум-насос; 64 — ресивер; 65 — двухшнековый питатель.

Таблица 33

Компоненты	Содержание в %	Температура кипения в °С
α-Пинен	60 - 70	154,5—155
β-Пинен	6—8	163,7—164
β-Мирцен	2	168
Δ ³ -Карен	14—18	169,5—170,5
Смесь динентена с лимоненом	5	175—176,5
Терпинолен	1	183—185

пределы колебаний значительно уже и ограничиваются только 5%. Поэтому следует рассматривать живичный скипидар, как бинарную смесь, состоящую из определенного компонента α -пинена и условного компонента, в состав которого входят все остальные терпены скипидара. За последний условно принимается Δ^3 -карен, на том основании, что средняя температура кипения этого компонента при разных вариантах состава скипидара (табл. 33) колеблется от 168 до 176,5°, т. е. примерно равна температуре кипения Δ^3 -карена.

Рекомендуемое число тарелок 38—40, в том числе— ректификационных 20—22 и исчерпывающих 18. Схема непрерывнодействующей ректификационной установки для разгонки живичного скипидара приведена на рис. 73.

Выход технической пиненовой фракции, состоящей главным образом из α - и β -пиненов, составляет 67—69% от исходного терпентинного масла.

Кубовый остаток — кареновая фракция в количестве около 30% от скипидара — называется живичным скипидаром без пинена и используется, как и полимеры, главным образом в лакокрасочной промышленности в качестве растворителя. По техническим условиям пинен и скипидар без пинена и полимеры должны иметь следующие физические и химические свойства (табл. 34).

Изомеризация пинена. Переход от пинена к камфену осуществляется путем каталитической изомеризации. При этом, кроме основной реакции образования камфена, протекают побочные. По исследованиям В. Е. Тищенко и Г. А. Рудакова, при изомеризации пинена с активными глинами процесс схематично можно выразить так:

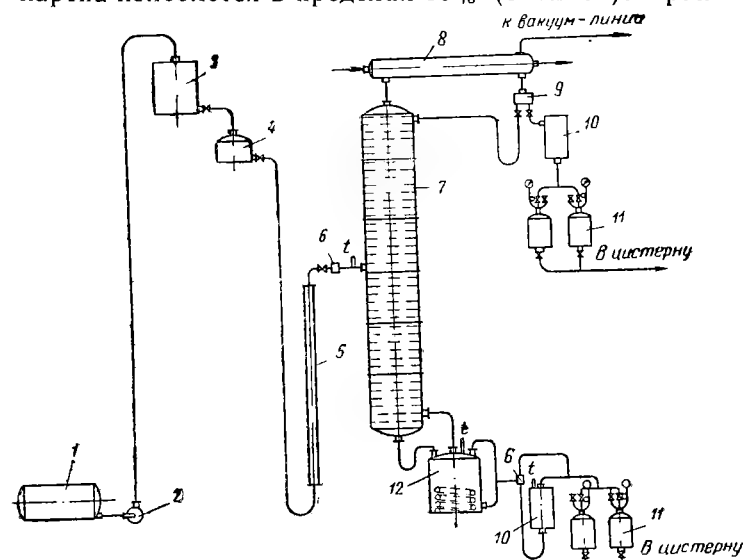
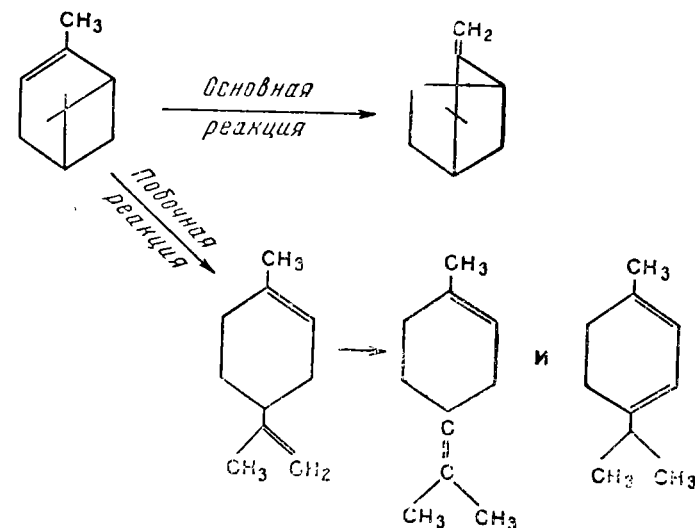


Рис. 73. Схема непрерывнодействующей установки для ректификации терпентинного масла:

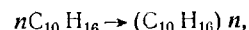
1 — цистерна; 2 — насос; 3 — напорный бак; 4 — бак постоянного уровня;
5 — подогреватель; 6 — указатели скорости; 7 — колонна; 8 — дефлегматор;
9 — флегморегулятор; 10 — холодильник; 11 — вакуум-приемники; 12 — куб

Физико-химические свойства пинена, скипидара
без пинена и полимеров

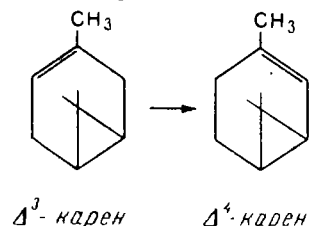
Таблица 34

Свойства	Пинен технический по ТУ 657-55	Скипидар живичный без пинена по ТУ 716-56	Полимеры (отходы камфарного про- изводства)
Внешний вид	Бесцветная, прозрачная жидкость с ха- рактерным за- пахом, без осадка и воды	Прозрачная, без механических примесей жид- кость, цвет от сла- бо-желтого до светло-желтого, запах скипидар- ный, нерезкий	Темно-корич- невая непро- зрачная жид- кость
Удельный вес при 20°	0,855—0,860	0,855—0,877	0,94—0,96
Показатель преломления при 20°	1,465—1,467	1,475—1,482	—
Кислотное число не бо- лее	0,12	—	—
Температура начала ки- пения в °С не ниже .	151,5°	—	120
Объем отгона до тем- пературы 162° (до 200° для полимеров) в % не менее	97	—	40 не более
Кислотность в пересче- те на муравьиную кислоту в % не выше	—	—	0,5
Вязкость в градусах Эн- глера при 50° не ниже	—	—	2,0

Образующийся как побочный продукт дипентен в свою оче-
редь изомеризуется в моноциклические терпены — терпинолен
и α -терпинен. Кроме этого, происходит полимеризация всех уча-
ствующих в процессе терпенов по уравнению



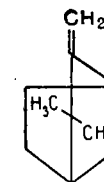
где n может быть равно 2 и 3 и более. Содержащийся в пине-
новой фракции Δ^3 -карен также частично изомеризуется в дипен-
тен. Более поздними работами установлено, что при нагревании
 Δ^3 -карена с метатитановой кислотой получается Δ^4 -карен, всту-
пающий в дальнейшие изомеризационные превращения.



Изомеризацию пинена обычно проводят при температурах,
близких к его температуре кипения. Реакция эта экзотермиче-
ская. При превращении α -пинена в камфен выделяется тепла
83 кал/кг, в дипентен — 117, а при переходе Δ^3 -карена в дипен-
тен — 206. В среднем тепловой эффект изомеризации составляет
около 100 кал/кг. В конце процесса температуру в изомеризаторе
поддерживают в пределах 20—30°. Этот аппарат имеет мешалку
и змеевики для пара и воды. В качестве катализаторов в этом
процессе можно применять многие вещества.

Сравнительно высокий выход камфена получается при тита-
новом катализаторе (гидрат двуокиси титана $TiO_2 \cdot H_2O$), который
в настоящее время широко применяется в камфарном производ-
стве как в СССР, так и зарубежных странах.

Этерификация камфена. Камфен — единственный природный
кристаллический терпен.



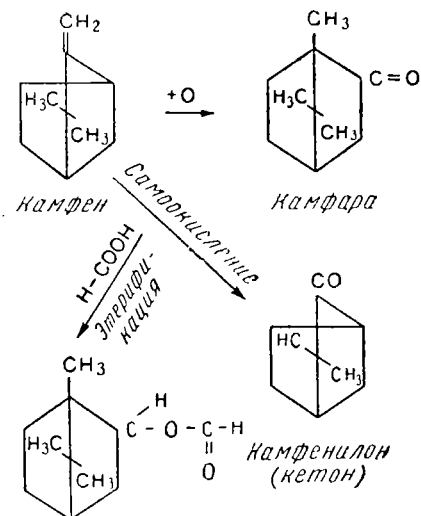
3,3-диметил-
2-метилден-биди-
кло-[1,2,2]-гептан

Имеет слабый камфарный запах. Температура плавления 51—52°
и температура кипения 158—160°. Удельный вес — 0,8422,
 n_D — 1,4551. Теплота сгорания — 1471 ккал. С органическими кис-
лотами в присутствии H_2SO_4 образует изоборнилловые эфиры.
При действии хромовой смеси ($K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4) или перманга-
ната окисляется в камфару. При самоокислении камфен пере-
ходит в камфенилон. Камфен — важнейший промежуточный
продукт при синтезе камфары из скипидаров.

От камфена к камфаре можно идти двумя путями, которые
применяются в камфарном производстве:

- 1) камфен $\rightarrow$ эфир изоборнеола $\rightarrow$ изоборнеол $\rightarrow$ камфара;
- 2) камфен $\rightarrow$ камфара.

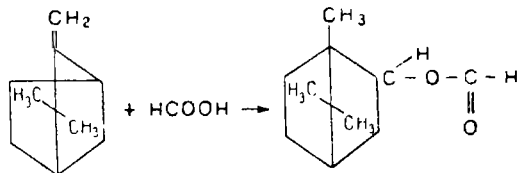
Несмотря на короткий путь перехода от камфена к камфаре
окислением, этот способ не получил широкого распространения,
так как окислители действуют и на камфару. При этом, кроме
химических потерь камфары, неизбежны еще и потери ее с ухо-
дящими раскислившимися растворами (2—2,5%).



Изоборнилформиат

Для получения камфары из камфена через изоборниловые эфиры и изоборнеол требуется много органической кислоты, а также представляет определенные трудности и регенерация ее из водных солевых растворов, но камфора получается более высокого качества и с меньшими потерями в производстве.

Для этерификации камфена применяются низшие кислоты жирного ряда: муравьиная или уксусная. Лучше применять муравьиную: 1) расходуется ее меньше, чем уксусной; 2) при одинаковом количестве молей кислоты муравьиная действует в 10—20 раз быстрее, чем уксусная, что уменьшает возможность полимеризации камфена; 3) эфир муравьиной кислоты более устойчив и при нагревании до высоких температур не диссоциирует на камфен и кислоту. Этерификация камфена муравьиной кислотой протекает по следующей реакции:

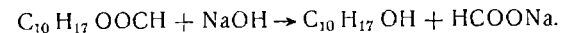


Применяют концентрированную муравьиную кислоту, так как присутствие воды замедляет реакцию образования эфиров и уменьшает их выход. При обводненной кислоте требуется больше катализатора (H_2SO_4), который также вызывает полимеризацию терпенов. Температура плавления изоборнеола получается выше, если этерификацию проводит концентрированной муравьиной кислотой. Процесс целесообразнее вести в две ступени:

форэтерификация только с одной муравьиной кислотой, количество которой равно 50% от камфена, и этерификация смесью кислот (H_2SO_4 4—5% от камфена). Этерификаторы первой и второй ступени снабжены мешалками и змеевиками. Реакция протекает с выделением тепла (30 кал/кг).

В ЦНИЛХИ разработан процесс непрерывного формилирования и ацетилирования камфена путем пропуска его раствора в муравьиной или уксусной кислоте через колонну с катионообменной смолой, применяемой в качестве катализатора. При непрерывном формилировании сокращается емкость этерификаторов, полнее используется органическая кислота, повышается качество камфары, но образуются отходы серной кислоты, которые трудно реализуются. Технология непрерывной этерификации камфена должна пройти ползаводскую проверку.

Омыление эфира. Эфир омыляют водным 30%-раствором NaOH. Реакция протекает по уравнению

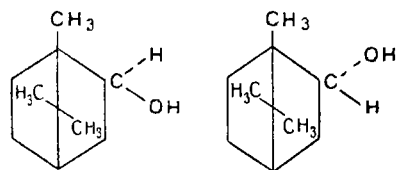


Едкая щелочь берется с избытком в 10% против теоретической. Процесс ведут в автоклавах с мешалкой и обогревающей рубашкой при температуре 140°, давлении 2 атм в течение 4—6 часов. Омыление ускоряется в присутствии эмульгаторов. Добавка контакта Петрова, ализаринового масла в количестве 2% ускоряет процесс омыления соответственно в 10 и 30 раз. Время омыления сокращается и при повышении температуры.

Эту реакцию можно вести в паровой фазе в пенном аппарате. При часовой производительности по техническому эфиру 100 кг/час, с исходной концентрацией его 95% пенный аппарат представляет собой одиннадцатиполочную колонну высотой 3 и диаметром 0,775 м. При нормальном давлении глубина омыления составит 0,999. Теоретический выход изоборнеола в заводских условиях составляет 85%. Практически получают технического изоборнеола около 80% от эфира.

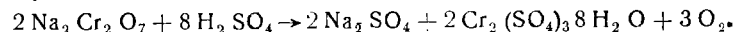
Реакционную смесь из автоклава при помощи пара подают в кристаллизаторы, которые имеют водяную рубашку для охлаждения и рамную мешалку. После отстаивания раствор натрийформиата направляется на регенерацию муравьиной кислоты, а кристаллический изоборнеол вместе с маточником (суспензия) — на центрифуги, где он промывается водой, отфуговывается и ссыпается в приемную коробку или в вагонетку для подачи на дегидрирование.

Дегидрирование изоборнеола. Изоборнеол — твердое кристаллическое вещество со слабым камфарным запахом. Оптически деятельные изоборнеолы имеют температуру плавления 214—217°, а *dl*-изоборнеол — 212°. Изоборнеолы очень летучи. Температуру плавления их определяют в заплавленных капиллярах. Изоборнеол является вторичным спиртом, при окислении или дегидрировании образует камфару.

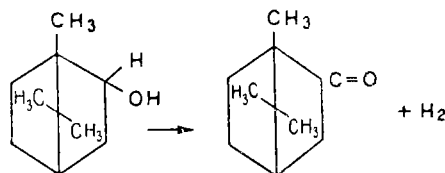


Изоборнеол (экзо-структура) Борнеол (эндо-структура)

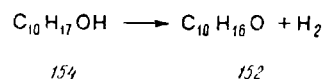
Изоборнеол можно перевести в камфару окислением или дегидрогенизацией (дегидрированием). Для окисления применимы хромовая смесь, перманганат, гипохлорит, азотная кислота и др. Более удобным окислителем является хромовая смесь. Химизм окисления хромпиком состоит в том, что в присутствии способных окисляться веществ бихромат натрия разлагается по равенству



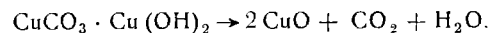
Выделяющийся кислород окисляет изоборнеол. Получается камфара хорошего качества при высоком выходе. Однако этот способ неудобен тем, что требует большего количества дорогой хромовой кислоты, регенерация которой является сложной операцией. Удобнее переводить изоборнеол в камфару дегидрированием по реакции



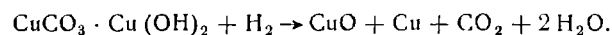
Выход камфары составляет 92—93% от изоборнеола. Коэффициент превращения изоборнеола в камфару $152:154=0,98$.



Реакцию дегидрирования ведут с основной углекисломедной солью $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$, которую применяют в качестве катализатора. В условиях реакции дегидрирования (при нагревании до 180—200°) этот катализатор разлагается с образованием окиси меди:



В присутствии водорода он восстанавливается до металлической меди:



Часто применяется медноникелевый катализатор, состоящий из смеси $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Дегидрируют изоборнеол в аппарате с мешалкой. Вместе с изоборнеолом в дегидратор загружаются 12% ксилола. Вначале отгоняют воду, содержащуюся в изоборнеоле. По данным Нейво-Рудянского завода с 1 кг воды отгоняется 4 кг ксилола. При этом поддерживается температура в 100°. После отгонки воды отгоняют еще 50% ксилола и загружают углекислую медь. Температуру поднимают до 180—200°. Реакция дегидрирования эндотермическая. При превращении 1 кг изоборнеола в камфару поглощается 107 кал тепла, которое подводят к дегидратору через рубашку, в ней находится масло с электронагревательными элементами. За ходом дегидрирования следят по выделению водорода. По окончании реакции отгоняют остатки ксилола. Для ускорения его отгонки в дегидратор вводят 2—3 л воды. После этого отгоняют камфару перегретым до 200° паром. Пары воды и камфары поступают в барботирующий холодильник. Камфара из приемной коробки снимается и фугуется. Дегидрирование в жидкой фазе протекает медленно.оборот дегидратора при емкости около 1 м³ составляет 40 часов и складывается из следующих операций (в часах и минутах).

Загрузка изоборнеола, ксилола, катализатора	1—00
Нагрев смеси до 100°	3—00
Отгонка воды и ксилола	4—30
Реакция дегидрирования	21—00
Отгонка остаточного ксилола	0—30
Перегонка камфары с паром	9—00
Чистка и профилактический осмотр аппарата	1—00

Одним из путей коренного усовершенствования производства синтетической камфары является разработка непрерывного метода дегидрирования борнеолов в паровой фазе. Еще в 1906 г. в английском патенте впервые указывалось на возможность получения камфары пропусканием паров изоборнеола и растворителя над восстановленной в токе водорода окисью меди.

В настоящее время парофазное дегидрирование борнеолов применяется на Новосибирском химическом заводе. Схема этого процесса приведена на рис. 74. Двухшнековым самоочищающимся дозатором-питателем борнеол непрерывно подается в испаритель, температура в котором 200—230°. Это обеспечивает полное испарение борнеолов. Пары их поступают в контактор, заполненный медно-никелевым таблетированным катализатором. Проходя через слой катализатора при температуре 220—270°, борнеол дегидрируется в камфару. Пары камфары и водорода поступают в конденсатор, из которого выходит готовая камфара. Охлажденный водород отводят в атмосферу.

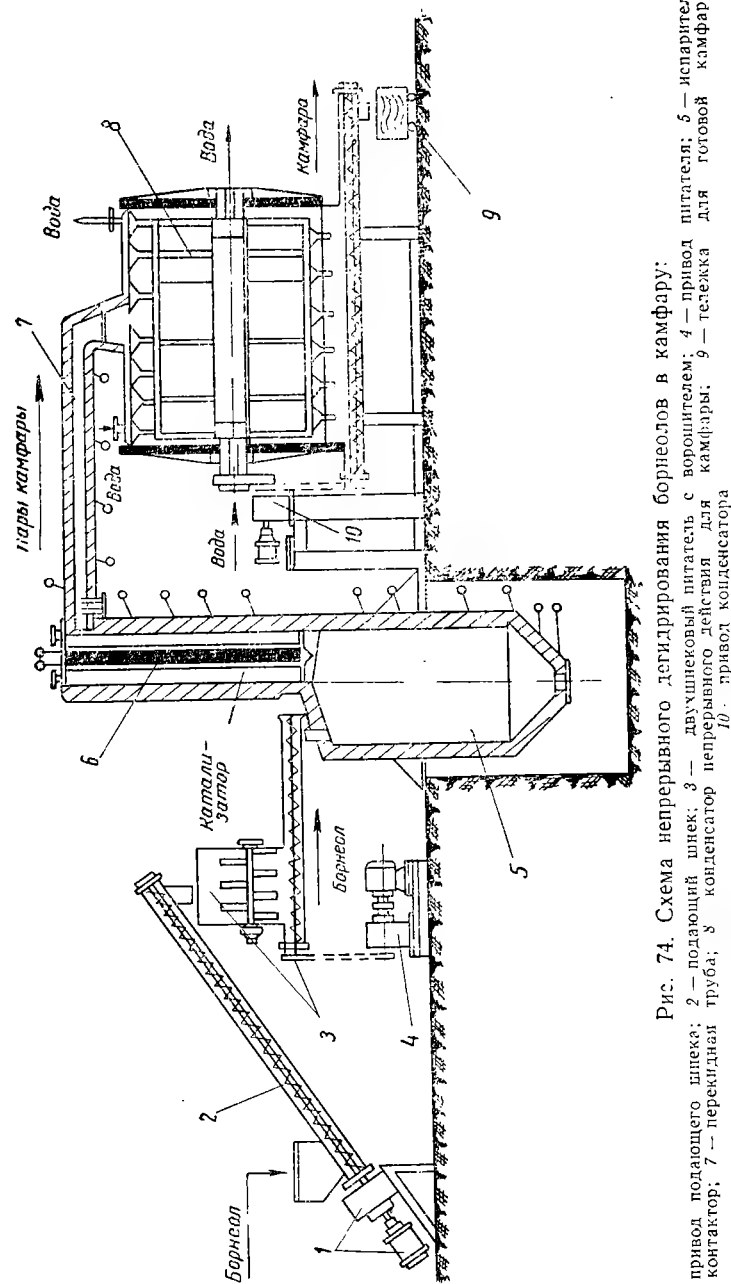


Рис. 74. Схема непрерывного дегидрирования борнеолов в камфаре:

1 — привод подающего шнека; 2 — подающий шнек; 3 — двухшнековый питатель с воронителем; 4 — привод питателя; 5 — испаритель; 6 — контактор; 7 — перекидная труба; 8 — конденсатор непрерывного действия для камфары; 9 — тележка для готовой камфары; 10 — привод конденсатора

При дегидрировании технических борнеолов с влажностью 4,5—5,5% на медно-никелевом катализаторе с размером отдельных гранул 1,5—2 см в поперечнике объемная скорость паров изоборнеола составляет 70—100 м³/м³ час. Время контакта — от 35 до 50 сек. Испаритель и контактор имеют индукционный обогрев. Чтобы обеспечить взрыво- и пожаробезопасность, при пуске и остановке пропускают углекислоту через всю систему аппаратов. Выход готовой продукции увеличился на 12—15%. Количество производственных операций сократилось в 2 раза, а численность обслуживающего этот процесс персонала уменьшилась в 3—4 раза. Камфара, получаемая при паровом дегидрировании, не требует дальнейшей очистки. Она отвечает требованиям ГОСТ для первого и высшего сортов.

Очистка камфары. Камфара, полученная при жидкостном дегидрировании, является недостаточно чистым продуктом и ее необходимо полностью или частично очищать, или рафинировать. Камфару можно очищать сублимацией, перегонкой с паром и перекристаллизацией. Сублимация основана на способности камфары возгоняться при температуре 200—210°. На заводах чаще всего для очистки технической камфары применяется метод перекристаллизации из спирта. Другие растворители считаются малопригодными, так как камфара загрязняется их остатками. Спиртовые остатки в камфаре не опасны, потому что в большинстве случаев камфару применяют в виде спиртовых растворов.

Растворимость камфары в спирте зависит от температуры.

Температура насыщения						
в град.	50,8	40,6	31,4	10,4	0,8	—10,6
Растворимость камфары в г/л спирта	314	240	194	120	93,5	76,5

При перекристаллизации камфару растворяют при температуре кипения спирта, которого берут 58% от веса камфары. Отфильтрованный раствор упаривают до соотношения камфара — спирт 4:1 и охлаждают в кристаллизаторах до 20°. При этом выкристаллизовывается около 63% камфары, которая в виде кашицеобразной массы фугуется для отделения кристаллов от маточника, направляемого на упаривание. Спирт отгоняют до соотношения 4:1 и снова выделяют кристаллическую камфару. Второй маточник упаривают до 6:1, так как кристаллизация здесь проходит труднее, а из третьего маточника камфара отгоняется с паром от нелетучих полимеров.

Перекристаллизованная камфара, включая и продукт из первого маточника, удовлетворяет требованиям технических условий и составляет около 90%, а потери спирта — 10%.

ГИДРОЛИЗНЫЕ ПРОИЗВОДСТВА И ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ

А. ГИДРОЛИЗНЫЕ ПРОИЗВОДСТВА

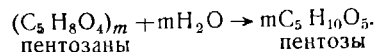
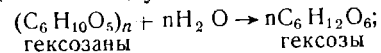
Глава 17

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Одревесневшие клеточные стенки однолетних и многолетних растений состоят из двух главных компонентов: полисахаридов и лигнина. Количество полисахаридов в растительных тканях колеблется от 55 до 75% и лигнина от 10 до 30%. Остальные компоненты растительных тканей: белки, жиры, зола, дубильные вещества, кислоты и т. д. содержатся в значительно меньших количествах, составляя в сумме от 5 до 10%. Таким образом, основным компонентом растительных тканей являются полисахариды, состоящие из гексозанов и пентозанов.

Эти полисахариды образуют большие макромолекулы линейного или ветвистого строения, в состав которых входят остатки различных моносахаридов: гексозы (глюкоза, галактоза, манноза) и пентозы (ксилоза, арабиноза).

При гидролизе этих полисахаридов, т. е. при присоединении к ним воды, они распадаются с образованием соответствующих моносахаридов по следующей схеме:



Поскольку при гидролизе к молекулам полисахаридов присоединяется вода, моносахаридов образуется больше на 10—13%.

Однако вследствие частичного разрушения образующихся моносахаридов практический выход их всегда меньше теоретически возможного.

В гидролизном производстве редко выпускают получаемые моносахариды в виде товарной продукции. Исключение представляет только кристаллическая глюкоза и в небольших количествах кристаллическая ксилоза. Все остальные моносахариды и значительную часть получаемой на гидролизных заводах глю-

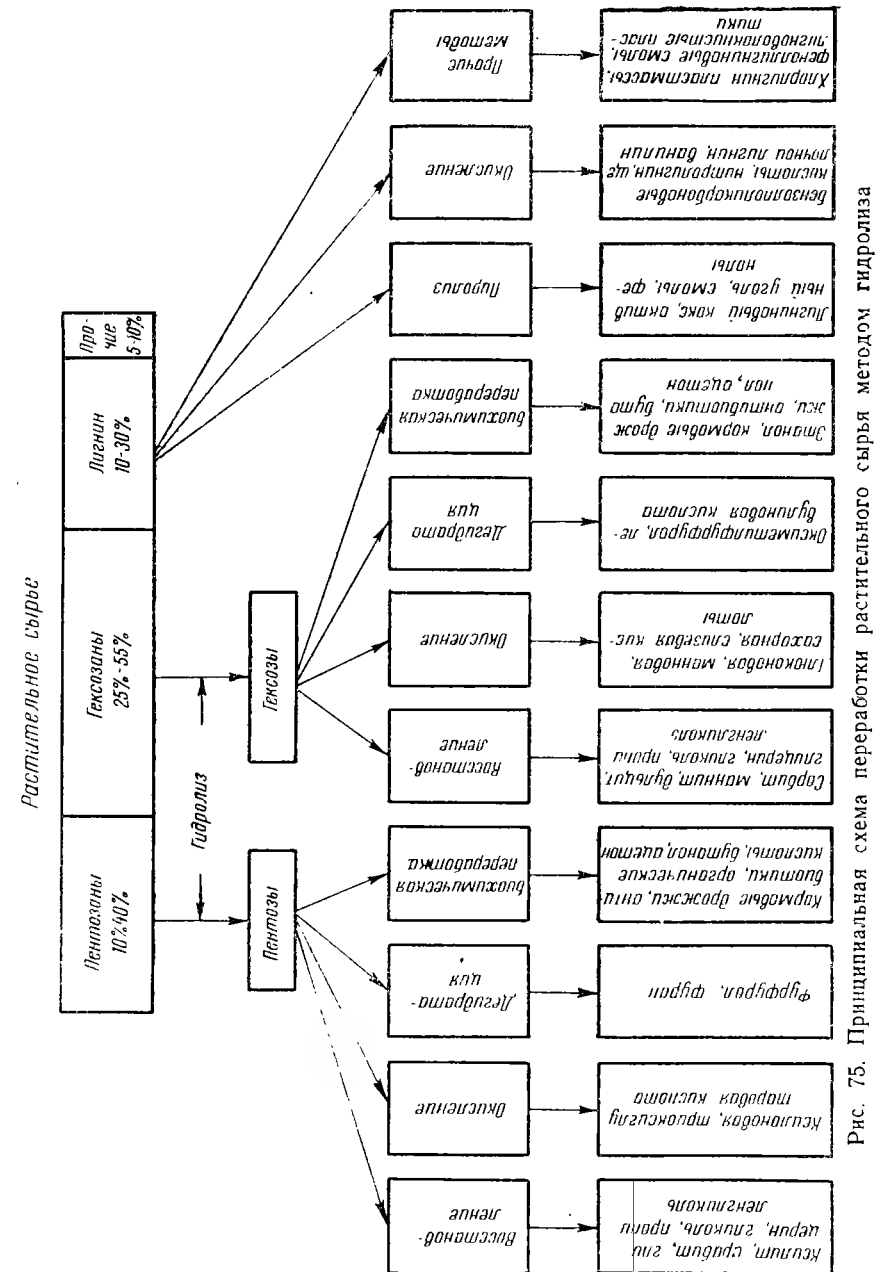
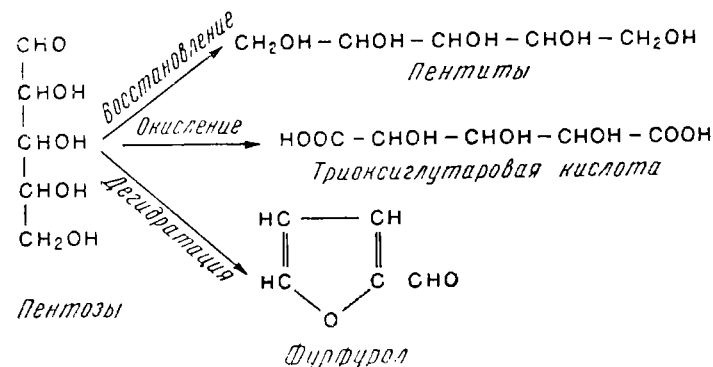


Рис. 75. Принципиальная схема переработки растительного сырья методом гидролиза

козы на месте подвергают последующей химической или биохимической переработке на различные, необходимые народному хозяйству продукты. Для некоторого представления о методах переработки моносахаридов на гидролизных заводах приведена схема на рис. 75. Образующиеся при гидролизе полисахаридов пентозы, состоящие главным образом из α -ксилозы и l-арабинозы, в результате восстановления, окисления или дегидратации образуют различные по своим свойствам и строению производные:

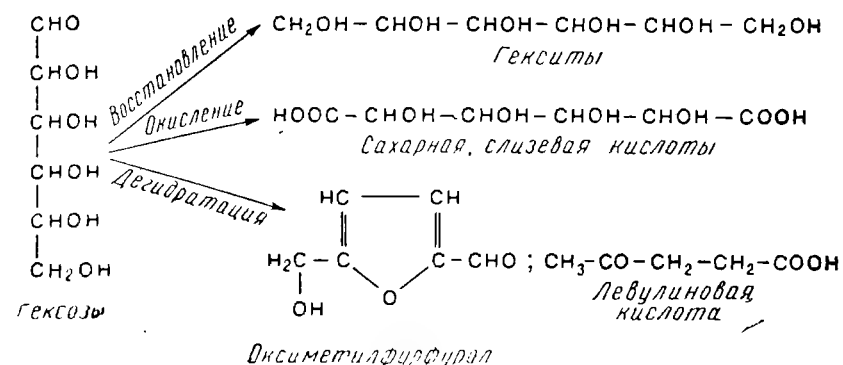


Каждое из этих соединений в свою очередь является исходным сырьем для получения в промышленных условиях большого количества различных продуктов. Так, ксилит и продукты его дегидратации используются наравне с глицерином или в качестве его заменителя в производстве специальных видов бумаги, целлофана, линолеума, при получении синтетических смол, олиф, моющих средств и т. д. Продукт окисления пентозных сахаров — триоксиглутаровая кислота получила применение в пищевой промышленности наравне с лимонной и виннокаменной. Она также применяется как реактив для разделения редких металлов, как комплексообразователь в аналитической химии и т. д.

Одним из наиболее интересных и перспективных продуктов химической переработки пентоз является фурфурол, широко применяющийся как исходное сырье в производстве большого количества разнообразных соединений фуранового ряда. Фурфурол является исходным сырьем в производстве синтетических материалов, пленкообразующих, фармацевтических препаратов, дефолиантов, инсекто-фунгицидов и т. д.

Образующиеся при гидролизе гексозы также можно подвергнуть различной химической переработке, в результате которой получают продукты восстановления: сорбит, дульцит, маннит, продукты окисления (сахарная, слезевая, винная и другие кис-

лоты), а также продукты дегидратации (оксиметил фурфурол и левулиновая кислота):



Из этих продуктов широко применяются в промышленности пока гекситы (сорбит). Остальные продукты являются потенциальным химическим сырьем.

Наиболее широко в гидролизной промышленности применяются методы биохимической переработки получаемых моносахаридов. Эти методы основаны на использовании различных микроорганизмов (дрожжи, плесени, бактерии), которые, потребляя моносахариды в результате своей жизнедеятельности, превращают их в различные ценные для народного хозяйства продукты. К числу их относится этиловый спирт, получаемый из гексоз путем воздействия на них некоторых дрожжей. Под воздействием микроорганизмов из моносахаридов могут быть получены также бутиловый спирт, глицерин, некоторые органические кислоты (молочная, глюконовая, лимонная) и т. д. Самостоятельную и весьма перспективную область биохимической переработки моносахаридов представляет выращивание на их основе ряда дрожжеподобных микроорганизмов, которые, усваивая моносахариды, превращают их в белок, витамины, ферменты, используемые как компоненты кормовых рационов для птицы, телят, пушных зверей и т. д. Благодаря содержанию биологически ценных аминокислот, витаминов и ферментов кормовые дрожжи способствуют повышению продуктивности птицеводства, животноводства и звероводства.

Лигнин — побочный продукт гидролизного производства — до последнего времени в промышленности не применяли и в лучшем случае сжигали в топках паровых котлов в смеси с другим топливом. Однако в последнее время в этом вопросе есть некоторые сдвиги. Так, на некоторых гидролизных заводах организуется производство карбонизованного лигнина. Найден способ получения из него высоккачественного активированного угля. Лигнин начали использовать при получении смешанных фенол-лигнинных смол, активной добавки в резину, строительных

плит, пористого кирпича. Ведутся работы по получению из него бензолполикарбонатов, протокатеховой и щавелевой кислот и других производных.

Краткий перечень важнейших направлений в химической и биохимической переработке моносахаридов, получаемых гидролизом растительных тканей, говорит о разнообразии получаемых продуктов и о их большой народнохозяйственной ценности.

В соответствии с требованиями народного хозяйства страны гидролизная промышленность в СССР в предыдущие годы развивалась главным образом в направлении производства этилового спирта, являвшегося исходным сырьем для получения синтетического каучука по методу академика Лебедева. В последние годы в связи с освоением крупнотоннажного производства синтетического этилового спирта из этилена дальнейшее расширение гидролизно-спиртового производства намечается осуществлять только путем интенсификации существующего производства.

Дальнейшее же развитие гидролизной промышленности намечается осуществлять путем строительства новых гидролизных заводов в следующих трех основных направлениях:

- 1) гидролизно-дрожжевые заводы, основной продукцией которых будут кормовые дрожжи для животноводства;
- 2) фурфурольно-дрожжевые заводы; основная продукция их — технический фурфурол для химической промышленности и кормовые дрожжи для животноводства;
- 3) заводы, вырабатывающие пищевую глюкозу и многоатомные спирты для химической промышленности.

Для получения моносахаридов на гидролизных заводах должно применяться в первую очередь наиболее дешевое растительное сырье, не находящее сбыта. Этим сырьем может быть древесина в виде отходов лесопиления, деревообработки, дрова, а также растительные отходы сельского хозяйства: кукурузная кочерыжка, подсолнечная лузга, хлопковая шелуха, солома, стебли хлопчатника и т. д. Большинство из них сосредоточено в больших количествах около лесопильных, деревообрабатывающих, маслобойных заводов, заводов гибридных семян кукурузы и т. д., благодаря чему создаются наиболее благоприятные условия для их переработки на месте.

Химический состав гидролизного сырья оказывает большое влияние на ассортимент вырабатываемой из него продукции. Например, на гидролизно-дрожжевом заводе, где все получаемые моносахариды используются для выращивания кормовых дрожжей, химический состав исходного растительного сырья не имеет решающего значения.

Значительно сложнее обстоит дело при обеспечении сырьем гидролизного завода, предназначенного в основном для выработки этилового спирта, который получается в результате сбра-

живания дрожжами моносахаридов, содержащих в молекуле шесть атомов углерода (гексозы). Пентозы этими дрожжами на спирт не сбраживаются. Поэтому для получения больших выходов этилового спирта необходимо применять растительное сырье, богатое гексозанами. Наилучшие результаты в этом отношении дает хвойная древесина, которая содержит около 50% гексозанов. Лиственная древесина, а также растительные отходы сельского хозяйства из-за пониженного содержания гексозанов менее пригодны для этой цели. Это свойство их не исключает, однако, возможности комплексного использования основных компонентов этого растительного сырья, включая переработку содержащихся в нем гексозанов в этиловый спирт.

Принцип комплексного использования растительного сырья на гидролизных заводах широко распространен и оказывает существенное влияние на экономику этого производства. Примером этого может служить часто встречающийся в промышленности тип гидролизно-спиртового завода, где перерабатывают хвойную древесину. Получаемые на таком заводе гексозы сбраживают на этиловый спирт, а пентозы используют для получения кормовых дрожжей и фурфурола.

Для получения фурфурола в качестве основного продукта используется растительное сырье, богатое пентозанами (кукурузная кочерыжка, овсяная шелуха, лиственная древесина и т. д.). Содержащиеся в этом сырье гексозаны после использования легкогидролизуемых пентозанов можно подвергнуть гидролизу до моносахаридов и переработать затем в кормовые дрожжи, кристаллическую глюкозу, левулиновую кислоту и т. д.

Если на гидролизном заводе планируется химическая переработка пентозных сахаров, например в ксилит и его производные, к сырью предъявляют дополнительные требования. Кроме высокого содержания пентозанов в сырье, необходимо, чтобы получаемые пентозные сахара содержали минимальное количество примесей, которые осложняют последующую переработку сахаров. Наилучшие результаты в этом отношении были получены при использовании кукурузной кочерыжки и хлопковой шелухи.

Значительный производственный интерес представляют схемы комплексной химической переработки растительного сырья, в которых совмещаются реакции гидролиза гемицеллюлоз, растворения лигнина и получения целлюлозы для бумажной и химической промышленности.

Наиболее распространенным вариантом такой схемы является производство сульфитной целлюлозы из еловой, буковой, осинной или березовой древесины. Измельченную до размеров щепы древесину обрабатывают так называемой сульфитной кислотой, состоящей из водного раствора сернистой кислоты и кислого сернистокислотного кальция ($0,7-1,0\% \text{ CaO}$ и $3-8\% \text{ SO}_2$) при температурах $120-150^\circ$. В последнее время кальций на ряде заводов заменяют Na, Mg, аммонием. В этих условиях большая

часть гемицеллюлоз гидролизуются, превращаясь в соответствующие моносахариды. Одновременно сернистая кислота реагирует с лигнином, образуя растворимую в воде соль лигносульфоновой кислоты.

Получающийся в этих условиях нерастворимый остаток, состоящий около 50% от веса исходной древесины, представляет собой волокнистую массу, которая состоит в основном из целлюлозы. Гидролизованные гемицеллюлозы и лигносульфонаты переходят в водный раствор сульфитной кислоты, образуя сульфитный щелок. Последний после удаления или нейтрализации сернистой кислоты подвергают биохимической переработке, причем из содержащихся в нем гексоз можно получить этиловый спирт, а пентозы использовать для выращивания кормовых дрожжей. Остающийся при этом раствор лигносульфонатов упаривают до содержания не менее 50% сухих веществ и в таком виде они находят широкое применение в народном хозяйстве, в основном в строительной, металлургической и нефтяной промышленности. Лигносульфонаты используются также в производстве ванилина и дубильных веществ.

Другим вариантом комбинирования гидролизного и целлюлозного производства является получение специальной целлюлозы, т. е. целлюлозы, пригодной для последующей химической переработки. Исходную растительную ткань вначале осторожно гидролизуют горячей разбавленной кислотой так, чтобы в раствор перешли почти все гемицеллюлозы.

Оставшийся целлюлоз-лигнин варят со щелочью, причем лигнин переходит в раствор, а целлюлоза остается в остатке. Щелочной раствор лигнина после упаривания обычно сжигают, а гемицеллюлозный гидролизат используют для производства кормовых дрожжей, фурфурола и т. д.

Рассмотренные схемы — это далеко не все варианты комплексной переработки растительного сырья в различные продукты. При выборе той или иной схемы комплексной переработки растительного сырья методом гидролиза необходимо учитывать перспективную потребность страны в различных продуктах гидролизного производства.

В ближайшем семилетии будет развиваться производство этилового спирта из сульфитных щелоков и гидролизатов, главным образом благодаря интенсификации производства на действующих гидролизно- и сульфитно-спиртовых заводах.

В этом семилетии будут строиться новые фурфурольно-дрожжевые заводы, дрожжевые цеха на гидролизно- и сульфитно-спиртовой барде и щелоке, а также большое число гидролизно-дрожжевых заводов, использующих все гексозные и пентозные сахара для производства кормовых дрожжей. Будет продолжаться развиваться производство ксилита и его производных.

Намечается также создать первые промышленные предприятия для получения из древесины пищевой глюкозы.

Широкое развитие получит переработка сульфитных щелоков по описанным выше схемам.

Большое разнообразие ценных для народного хозяйства продуктов, получаемых из непищевого растительного сырья методом гидролиза, ежегодное возобновление этого сырья, создают благоприятные условия для дальнейшего широкого развития гидролизных производств в нашей стране.

Глава 18

ПРОИЗВОДСТВО ЭТИЛОВОГО СПИРТА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ

Гидролиз полисахаридов растительной ткани в холодной воде практически не наблюдается. При повышении температуры воды выше 100° гидролиз полисахаридов протекает, но настолько медленно, что практического значения такой процесс не имеет. Удовлетворительные результаты получаются только при применении катализаторов, из которых производственное значение имеют лишь сильные минеральные кислоты: серная и реже соляная. Чем выше концентрация сильной кислоты в растворе и температура реакции, тем быстрее протекает гидролиз полисахаридов до моносахаридов. Однако присутствие таких катализаторов имеет и отрицательную сторону, так как они одновременно с реакцией гидролиза полисахаридов ускоряют и реакцию распада моносахаридов, соответственно снижая этим их выход.

При распаде гексоз в этих условиях вначале образуется оксиметилфурфурол, который быстро разлагается далее с образованием конечных продуктов: левулиновой и муравьиной кислот. Пентозы в этих условиях превращаются в фурфурол.

В связи с этим, чтобы получить из полисахаридов растительной ткани моносахариды, необходимо обеспечить наиболее благоприятные условия для реакции гидролиза и максимально сократить возможности дальнейшего распада образующихся моносахаридов.

В этом заключается задача, которую решают исследователи и производственники при выборе оптимальных режимов гидролиза.

Из большого числа возможных вариантов концентрации кислоты и температуры реакции в настоящее время практически применяются только два: гидролиз разбавленными кислотами и гидролиз концентрированными кислотами. При гидролизе разбавленными кислотами температура реакции обычно составляет 160—190° и концентрация катализатора в водном растворе колеблется от 0,3 до 0,7% (H_2SO_4 , HCl).

Реакцию проводят в автоклавах под давлением 10—15 атм. При гидролизе концентрированными кислотами концентрация

серной кислоты обычно составляет 70—80%, а соляной 37—42%. Температура реакции в этих условиях 15—40°.

Снизить потери моносахаридов легче при гидролизе концентрированными кислотами, вследствие чего выход сахара при этом методе может достигать почти теоретически возможного, т. е. 650—750 кг из 1 т абсолютно сухого растительного сырья.

При гидролизе разбавленными кислотами снизить потери моносахаридов вследствие их разложения значительно труднее и поэтому практически выход моносахаридов в этом случае обычно не превышает 450—500 кг из 1 т сухого сырья.

Ввиду малых потерь сахара при гидролизе концентрированными кислотами получающиеся водные растворы моносахаридов — гидролизаты отличаются повышенной чистотой, что имеет большое значение при их последующей переработке.

Серьезным недостатком методов гидролиза концентрированными кислотами до последнего времени был большой расход минеральной кислоты на тонну получаемого сахара, что приводило к необходимости регенерации части кислоты или использования ее в других производствах; это осложняло и удорожало строительство и эксплуатацию таких заводов.

Большие трудности возникали также при подборе для аппаратуры материалов, стойких в агрессивных средах. По этой причине основная масса действующих в настоящее время гидролизных заводов была построена по методу гидролиза разбавленной серной кислотой.

Первый опытный гидролизно-спиртовый завод в СССР был пущен в январе 1934 г. в г. Череповце. Исходные показатели и технический проект этого завода были разработаны кафедрой гидролизных производств Ленинградской лесотехнической академии в 1931—1933 гг. На основе данных эксплуатации опытного завода было начато строительство в СССР промышленных гидролизно-спиртовых заводов. Первый промышленный гидролизно-спиртовый завод был пущен в Ленинграде в декабре 1935 г. Вслед за этим заводом в период 1936—1938 гг. вошли в строй Бобруйский, Хорский и Архангельский гидролизно-спиртовые заводы. Во время второй мировой войны и после нее было построено много больших заводов в Сибири и на Урале. В настоящее время проектная мощность этих заводов в результате совершенствования технологии перекрыта в 1,5—2 раза.

Основным сырьем для этих заводов является хвойная древесина в виде опилок и щепы, поступающая с соседних лесопильных заводов, где ее получают путем измельчения в рубительных машинах отходов лесопиления — горбыля и рейки. В отдельных случаях измельчают и хвойные дрова.

Схема получения моносахаридов на таких заводах представлена на рис. 76.

Измельченная хвойная древесина со склада сырья по транспортеру 1 поступает в направляющую воронку 2 и далее в горло-

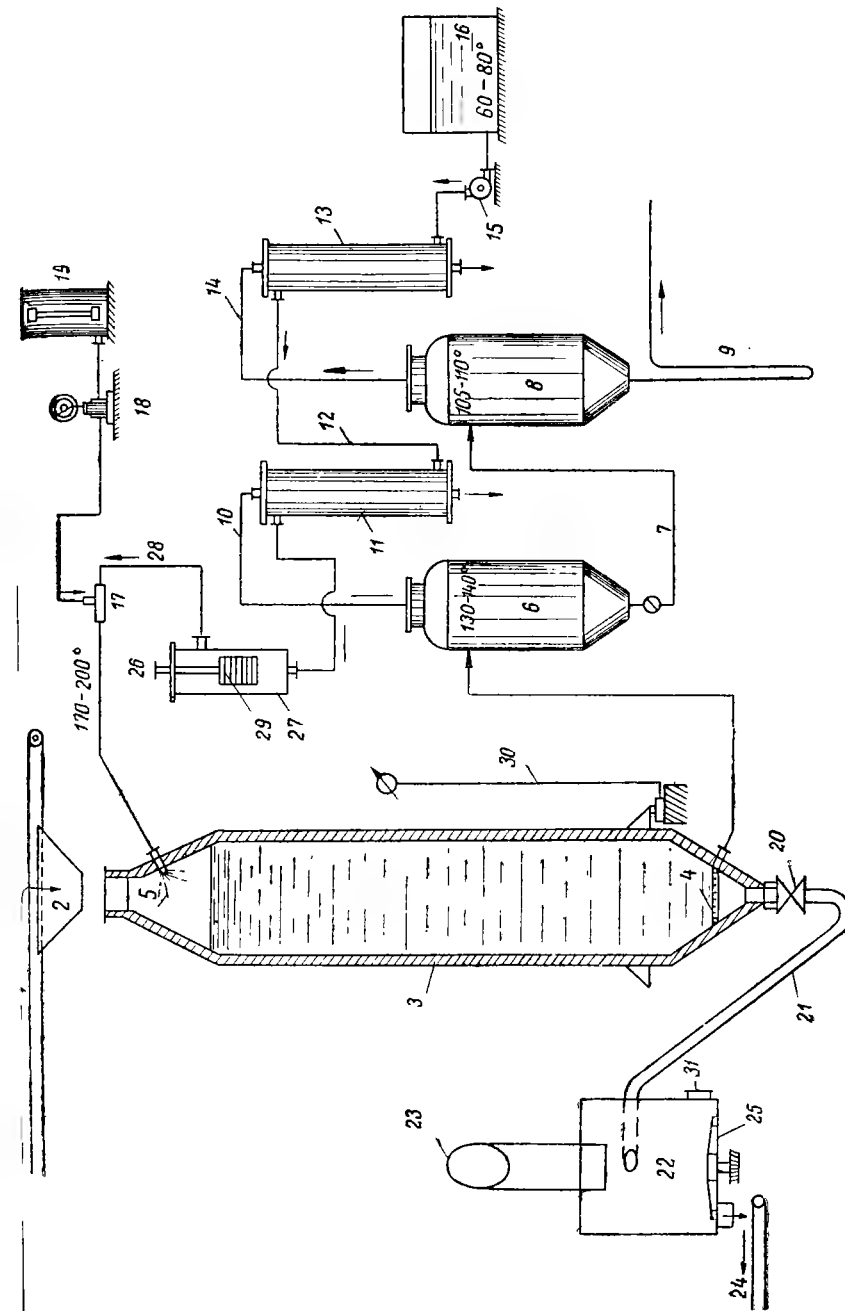


Рис. 76. Схема гидролиза растительного сырья разбавленной серной кислотой:

1 — транспортер; 2 — направляющая воронка; 3 — гидролизатор; 4 — фильтр; 5, 7, 9, 10, 12, 14, 21, 23, 26, 28 — трубы; 6 — испаритель гидролизата; 11, 13 — решето; 15 — насос; 16 — бак оборотной воды; 17 — смешиватель воды и кислоты; 18 — кислотный насос; 19 — мерник кислоты; 20 — клапан; 22 — циклон для лигнина; 24 — транспортер для лигнина; 25 — вращающаяся мешалка; 27 — водогрейная колонна; 29 — диски; 30 — весомер; 31 — боковая дверца

вину гидролизатора 3. Это вертикальный стальной цилиндр с верхним и нижним конусами и горловинами. Внутреннюю поверхность такого гидролизатора покрывают кислотоупорными керамическими или графитовыми плитками или кирпичом, укрепленным на слое бетона толщиной 80—100 мм. Швы между плитками заполняются кислотоупорной замазкой. Верхняя и нижняя горловины гидролизатора с внутренней стороны защищены от действия горячей разбавленной серной кислоты слоем кислотоупорной бронзы. Полезный объем таких гидролизаторов обычно составляет 30—37 м³, но иногда применяются также гидролизаторы объемом 18, 50 и 70 м³. Внутренний диаметр таких гидролизаторов составляет около 1,5, а высота 7—13 м. В верхний конус гидролизатора во время гидролиза по трубе 5 подается нагретая до 160—200° разбавленная серная кислота.

В нижнем конусе установлен фильтр 4 для отбора полученного гидролизата. Гидролиз в таких аппаратах производится периодически.

Как уже указывалось выше, гидролизатор загружают измельченным сырьем через направляющую воронку. При загрузке сырья через трубу 5 поступает нагретая до 70—90° разбавленная серная кислота, которая смачивает сырье, способствуя его уплотнению. При таком методе загрузки в 1 м³ гидролизатора помещается около 135 кг опилок или 145—155 кг щепы, в пересчете на абсолютно сухую древесину. По окончании загрузки содержимое гидролизатора подогревается острым паром, поступающим в нижний конус его. Как только будет достигнута температура 150—170°, в гидролизатор по трубе 5 начинает поступать 0,5—0,7%-ная серная кислота, нагретая до 170—200°. Одновременно образующийся гидролизат через фильтр 4 начинает выводиться в испаритель 6. Реакция гидролиза в гидролизаторе продолжается от 1 до 3 часов. Чем короче время гидролиза, тем выше температура и давление в гидролизаторе.

В процессе гидролиза полисахариды древесины переходят в соответствующие моносахариды, растворяющиеся в горячей разбавленной кислоте. Для предохранения этих моносахаридов от разложения при высокой температуре содержащий их гидролизат непрерывно в течение всей варки выводит через фильтр 4 и быстро охлаждают в испарителе 6. Так как по условиям процесса гидролизуемое растительное сырье в гидролизаторе все время должно быть залито жидкостью, заданный уровень ее поддерживается горячей кислотой, поступающей по трубе 5.

Такой метод работы носит название перколяции. Чем быстрее идет перколяция, т. е. чем быстрее через гидролизатор протекает горячая кислота, тем быстрее образующийся сахар выводится из реакционного пространства и тем меньше он разлагается. С другой стороны, чем быстрее идет перколяция, тем

больше расходуется на варку горячей кислоты и тем меньше получается концентрация сахара в гидролизате и соответственно больше расход пара и кислоты на варку.

Практически для получения достаточно высоких выходов сахара (при экономически приемлемой концентрации его в гидролизате) приходится выбирать некоторые средние условия перколяции. Обычно останавливаются на выходе сахара в 45—50% от веса абсолютно сухой древесины при концентрации сахара в гидролизате 3,5—3,7%. Эти оптимальные условия реакции соответствуют отбору через нижний фильтр из гидролизатора 12—15 м³ гидролизата на 1 т абсолютно сухой древесины, загруженной в гидролизатор. Количество гидролизата, отбираемого за варку на каждую тонну гидролизуемого сырья, называют гидромодулем вытекания, и он является одним из основных показателей примененного на заводе режима гидролиза.

В процессе перколяции между верхней и нижней горловинами гидролизатора возникает некоторая разность давлений, способствующая сжатию сырья по мере растворения содержащихся в нем полисахаридов.

Сжатие сырья приводит к тому, что в конце варки остающийся нерастворенным лигнин занимает объем около 25% начального объема сырья. Поскольку по условиям реакции жидкость должна покрывать сырье, уровень ее в процессе варки соответственно снижается. Контроль за уровнем жидкости в процессе варки осуществляется при помощи весомера 30, показывающего изменение суммарного веса сырья и жидкости в гидролизаторе.

По окончании варки в аппарате остается лигнин, содержащий на 1 кг сухого вещества 3 кг разбавленной серной кислоты, нагретой до 180—190°.

Из гидролизатора лигнин выгружают в циклон 22 по трубе 21. Для этой цели быстро открывают клапан 20, соединяющий внутреннее пространство гидролизатора с циклоном 22. Благодаря быстрому снижению давления между кусочками лигнина содержащаяся в нем перегретая вода мгновенно вскипает, образуя большие объемы пара. Последний рвет лигнин и увлекает его в виде взвеси по трубе 21 в циклон 22. Труба 21 подходит к циклону по касательной, благодаря чему струя пара с лигнином, врываясь в циклон, движется вдоль стенок, совершая вращательное движение. Лигнин центробежной силой отбрасывается к боковым стенкам и, теряя скорость, падает на дно циклона. Освобожденный от лигнина пар через центральную трубу 23 выбрасывается в атмосферу.

Циклон 22 обычно представляет собой вертикальный стальной цилиндр объемом около 100 м³, снабженный боковой дверцей 31 и вращающейся мешалкой 25, которая помогает при выгрузке лигнина со дна циклона на ленточный или скребковый транспортер 24.

Для предохранения от коррозии внутренняя поверхность циклонов иногда защищается слоем кислотоупорного бетона. Как уже указывалось выше, в процессе перколяции в верхний конус гидролизатора подается нагретая разбавленная серная кислота. Ее приготавливают путем смешивания в кислотоупорном смесителе 17 перегретой воды, подаваемой по трубе 28, с холодной концентрированной серной кислотой, поступающей из мерного бака 19 через поршневой кислотный насос 18.

Поскольку холодная концентрированная серная кислота слабо корродирует железо и чугун, эти металлы широко используют для изготовления баков, насосов и трубопроводов, предназначенных для ее хранения и транспортировки к смесителю. Аналогичные материалы применяются и для подвода перегретой воды к смесителю. Для защиты стенок смесителя от коррозии применяют фосфористую бронзу, графит или пластическую массу — фторопласт 4. Последние два используются для внутренней футеровки смесителей и дают наилучшие результаты.

Готовый гидролизат из гидролизатора поступает в испаритель 6 высокого давления. Это — стальной сосуд, работающий под давлением и футерованный внутри керамическими плитками, как и гидролизатор. В верхней части испарителя емкостью 6—8 м³ имеется крышка. В испарителе поддерживается давление на 4—5 атм ниже, чем в гидролизаторе. Благодаря этому попадающий в него гидролизат мгновенно вскипает, частично испаряясь, и охлаждается до 130—140°. Образующийся пар отделяется от капель гидролизата и по трубе 10 поступает в решофер (теплообменник) 11, где конденсируется. Частично охлажденный гидролизат из испарителя 6 по трубе 7 поступает в испаритель 8 низкого давления, где охлаждается до 105—110° в результате вскипания при более низком давлении, обычно не превышающем одной атмосферы. Образующийся в этом испарителе пар по трубе 14 подается во второй решофер 13, где также конденсируется. Конденсаты из решоферов 11 и 13 содержат 0,2—0,3% фурфурола и используются для его выделения на специальных установках, которые будут рассмотрены ниже.

Тепло, содержащееся в паре, который выходит из испарителей 6 и 8, используется для нагрева воды, поступающей в смеситель 17. Для этой цели из бака 16 оборотной воды насосом 15 теплую воду, полученную из ректификационного отделения гидролизного завода, подают в решофер низкого давления 13, где она нагревается с 60—80° до 100—110°. Затем по трубе 12 подогретая вода проходит решофер высокого давления 11, где паром при температуре 130—140° подогревается до 120—130°. Дальше температуру воды повышают до 180—200° в водогрейной колонне 27. Последняя представляет собой вертикальный стальной цилиндр с дном и верхней крышкой, рассчитанными на рабочее давление 13—15 атм.

Пар в водогрейную колонку подают по вертикальной трубе 26, на конце которой укреплены 30 горизонтальных дисков 29. Пар из трубы 26 проходит через щели между отдельными дисками в колонну, заполненную водой. Последняя непрерывно подается в колонну через нижний штуцер, смешивается с паром, нагревается до заданной температуры и по трубе 28 поступает в смеситель 17.

Гидролизаторы устанавливают на специальном фундаменте в ряд по 5—8 шт. На больших заводах число их удваивают и устанавливают их в два ряда. Трубопроводы для гидролизата изготовляют из красной меди или латуни. Арматура, состоящая из вентиля и клапанов, изготовляется из фосфористой или паспортной бронзы.

Описанный выше способ гидролиза является периодическим. В настоящее время испытываются новые конструкции гидролизаторов непрерывного действия, в которые при помощи специальных питателей непрерывно подается измельченная древесина, непрерывно удаляется лигнин и гидролизат.

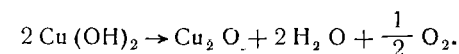
Ведутся также работы по автоматизации гидролизаторов периодического действия. Это мероприятие позволяет более точно соблюдать заданный режим варки и одновременно облегчает труд варщиков.

Кислый гидролизат из испарителя низкого давления 8 (рис. 76) по трубе 9 подают в аппаратуру для его последующей переработки. Температура такого гидролизата 95—98°. В нем содержится (в %):

серной кислоты	0,5 — 0,7;
гексоз (глюкоза, манноза, галактоза)	2,5 — 2,8;
пентоз (ксилоза, арабиноза)	0,8 — 1,0;
летучих органических кислот (муравьиная, уксусная)	0,24 — 0,30;
нелетучих органических кислот (левулиновая)	0,2 — 0,3;
фурфурола	0,03 — 0,05;
оксиметилфурфурола	0,13 — 0,16;
метанола	0,02 — 0,03

В гидролизатах присутствуют также коллоидные вещества (лигнин, декстрины), зольные вещества, терпены, смолы и т. д. Содержание моносахаридов в растительных гидролизатах при точных химических исследованиях устанавливают путем количественной бумажной хроматографии.

В заводских лабораториях при массовых экспрессных определениях сахаров используется способность их в щелочной среде восстанавливать комплексные соединения окиси меди с образованием закиси меди:



По количеству образующейся закиси меди вычисляется содержание моносахаридов в растворе.

Для получения этилового спирта гексозы (глюкоза, манноза и галактоза) сбраживают спиртообразующими дрожжами — сахаромикетами или шизосахаромикетами.

$$\begin{array}{ccccc} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 & \rightarrow & 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} & + & 2\text{CO}_2 \\ \text{гексоза} & & \text{этиловый} & & \\ & & \text{спирт} & & \end{array}$$

1) нейтрализации; 2) освобождению от взвешенных твердых частиц; 3) охлаждению до 30°; 4) обогащению гидролизата необходимыми для жизнедеятельности дрожжей питательными веществами.

Кислый гидролизат имеет $\text{pH}=1-1,2$. Среда, пригодная для брожения, должна иметь $\text{pH}=4,6-5,2$. Чтобы придать гидролизату необходимую кислотность, содержащиеся в нем свободную серную и значительную часть органических кислот необходимо нейтрализовать. Если все кислоты, содержащиеся в гидролизате, условно выразить в серной кислоте, то ее концентрация составит около 1%. Остаточная кислотность гидролизата при $\text{pH}=4,6-5,2$ составляет около 0,15%.

Поэтому для получения в гидролизате необходимой концентрации ионов водорода, в нем должно быть нейтрализовано 0,85% кислот. При этом полностью нейтрализуется свободная серная, муравьиная и часть уксусной. Остаются свободными левоулиновая кислота и небольшая часть уксусной.

Нейтрализуют гидролизат известковым молоком, т. е. суспензией гидрата окиси кальция в воде с концентрацией 150—200 г СаО в литре.

CaO в литре.
Схема приготовления известкового молока представлена на рис. 77.

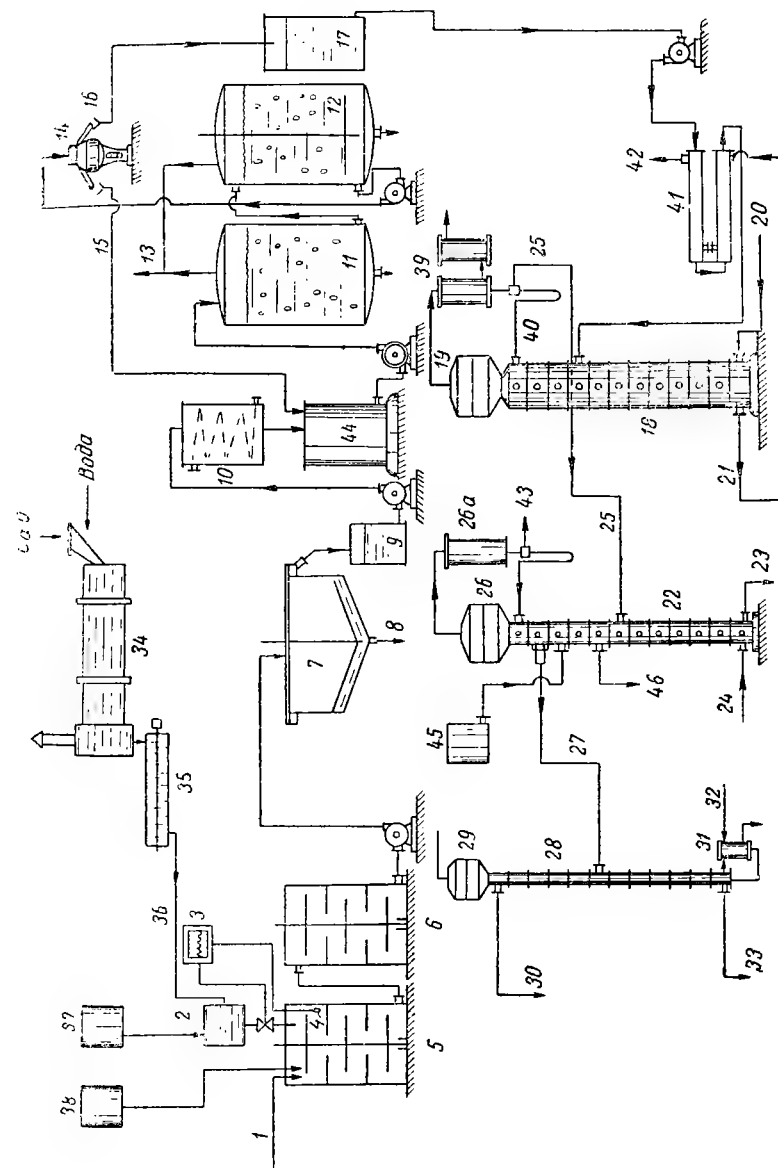


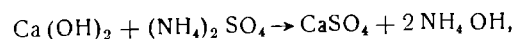
Рис. 77. Схема получения этилового спирта из растительных гидролизатов:

1 — труба; 2 — сборник для известкового молока; 3 — потенциометр; 4 — сурьмяный электрод; 5, 6 — нейтронизаторы; 7 — отстойник; 8 — шлам; 9 — сборник сусла; 10 — холодильник; 11, 12 — медные чашы; 13 — труба; 14 — сепаратор; 15 — труба; 16 — воронка; 17 — сборник бражки; 18 — бражная колонна; 19 — дефлегматор бражной колонны; 20, 21 — труба; 22 — ректификационная колонна; 23, 24, 25 — труба; 26 — дефлегматор ректификационной колонны; 26а — конденсатор; 27 — труба; 28 — метанольная колонна; 29 — дефлегматор метанольной колонны; 30 — труба; 31 — полупрезель; 32, 33 — труба; 34 — изостегастенный барабан; 35 — отделитель флегмы; 36 — труба; 37, 38 — баки для раствора питательных солей; 39 — холодильник; 40 — гидролизатор; 41 — барданый теплообменник; 42, 43 — труба; 44 — дрожжанка; 45 — бак для соды; 46 — труба

Негашеную известь СаО непрерывно подают в загрузочную воронку вращающегося известегасительного барабана 34. Одновременно в барабан подают необходимое количество воды. При вращении барабана негашеная известь, связывая воду, переходит в гидрат окиси кальция. Последний диспергируется в воде, образуя суспензию. Не прореагировавшие куски извести отделяются в конце барабана от известкового молока и сбрасываются в вагонетку. Известковое молоко вместе с песком протекает по трубе в отделитель песка 35. Последний представляет собой горизонтально расположенное железное корыто с поперечными перегородками и продольным валом с лопастями.

Известковое молоко в этом аппарате медленно течет справа налево и далее по трубе 36 сливается в сборник 2.

Песок медленно оседает между перегородками отделителя песка и при помощи медленно вращающихся лопаток удаляется из аппарата. Перед поступлением известкового молока в нейтрализатор его смешивают с заданным количеством сернокислого аммония, раствор которого поступает из бачка 37. При смешении известкового молока с сернокислым аммонием протекает реакция



в результате которой часть извести связывается серной кислотой сернокислого аммония и образуются кристаллы плохо растворимого двухводного сернокислого кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Одновременно образуется аммиак, остающийся в известковом молоке в растворенном состоянии.

Присутствующие в известковом молоке мелкие кристаллы гипса при последующей нейтрализации являются центрами кристаллизации образующегося гипса и предохраняют от образования пересыщенных растворов его в нейтрализованном гидролизате. Это мероприятие имеет важное значение при последующей отгонке спирта из бражки, так как пересыщенные растворы гипса в бражке вызывают гипсацию бражных колонн и быстро выводят их из строя. Такой метод работы получил название *нейтрализации с направленной кристаллизацией гипса*.

Одновременно с известковым молоком в нейтрализатор 5 подаются слабокислый водный экстракт суперфосфата из мерника-бачка 38.

Соли дают в нейтрализатор из расчета 0,3 кг сернокислого аммония и 0,3 кг суперфосфата на 1 м³ гидролизата.

Нейтрализатор 5 (емкостью 35—40 м³) представляет собой стальной бак, футерованный кислотоупорными керамическими плитками и снабженный вертикальными мешалками и тормозными лопатками, укрепленными неподвижно на стенках бака. Нейтрализация на гидролизных заводах ранее производилась периодически. В настоящее время она вытесняется более совершенной непрерывной нейтрализацией. На рис. 77 приведена послед-

няя схема. Процесс осуществляется в двух последовательно соединенных нейтрализаторах 5 и 6, имеющих одинаковое устройство. Кислый гидролизат по трубе 1 непрерывно подается в первый нейтрализатор, куда одновременно поступают известковое молоко и питательные соли. Контроль за полнотой нейтрализации производят путем измерения концентрации ионов водорода при помощи потенциометра 3 с сурьмяным или стеклянным электродом 4. Потенциометр непрерывно записывает рН гидролизата и автоматически регулирует его в заданных пределах, посылая электрические импульсы реверсивному мотору, соединенному с запорной арматурой на трубе, подающей известковое молоко в первый нейтрализатор. В нейтрализаторах сравнительно быстро протекает реакция нейтрализации и относительно медленно — процесс кристаллизации гипса из пересыщенного раствора.

Поэтому скорость протекания жидкости через нейтрализационную установку обусловлена вторым процессом, требующим для своего окончания 30—40 мин.

По истечении этого времени нейтрализованный гидролизат, называемый «нейтрализатом», поступает в отстойник 7 полунепрерывного или непрерывного действия.

Полунепрерывный процесс состоит в том, что нейтрализат протекает через отстойник непрерывно, а оседающий на дно его гипс удаляется периодически, по мере накопления.

При непрерывной работе отстойника все операции производятся непрерывно. Перед спуском в канализацию шлам 8 в приемнике дополнительно промывается водой. Последний способ из-за некоторых производственных трудностей еще не получил широкого распространения.

Гипсовый шлам из отстойника обычно состоит наполовину из двухводного сернокислого кальция и наполовину из лигнина и гуминовых веществ, осевших из гидролизата. На некоторых гидролизных заводах гипсовый шлам обезвоживают, высушивают и обжигают, превращая в строительный алебастр. Обезвоживают на барабанных вакуум-фильтрах, а высушивают и обжигают во вращающихся барабанных печах, обогреваемых топочными газами.

Нейтрализат, освобожденный от взвешенных частиц, перед брожением охлаждается в холодильнике 10 (рис. 77) с 85 до 30°. Для этой цели обычно применяются спиральные или пластинчатые теплообменники, отличающиеся высоким коэффициентом теплопередачи и небольшими габаритами. При охлаждении из нейтрализата выделяются смолообразные вещества, которые оседают на стенках теплообменников и постепенно загрязняют их. Для чистки теплообменники периодически отключают и промывают 2—4%-ным горячим водным раствором едкого натра, который растворяет смолообразные и гуминовые вещества.

Нейтрализованный, очищенный и охлажденный гидролизат,

содержащий необходимые питательные соли, носит название древесного сусла.

Сбраживают древесное сусло специальными акклиматизированными в этой среде спиртообразующими дрожжами. Брожение идет по непрерывному методу в батарее последовательно соединенных бродильных чанов 11 и 12.

Дрожжевая суспензия, содержащая около 80—100 г прессованных¹ дрожжей в литре, подается непрерывным потоком по трубе 15 в дрожжанку 44 и затем в верхнюю часть первого, или головного, бродильного чана 11. В дрожжанку одновременно с дрожжевой суспензией подается охлажденное древесное сусло. На каждый кубометр дрожжевой суспензии в бродильный чан поступает 8—10 м³ сусла.

Дрожжинки, содержащиеся в среде гексозных сахаров, при помощи системы ферментов расщепляют сахара, образуя этиловый спирт и углекислоту. Этиловый спирт переходит в окружающую жидкость, а углекислый газ выделяется на поверхности дрожжинок в виде маленьких пузырьков, которые постепенно увеличиваются в объеме, затем постепенно всплывают на поверхность чана, увлекая приставшие к ним дрожжинки.

При соприкосновении с поверхностью пузырьки углекислоты лопаются, а дрожжинки, имеющие удельный вес 1,1, т. е. больший, чем у сусла (1,025), опускаются вниз, пока снова не будут подняты углекислотой на поверхность. Непрерывное движение дрожжинок вверх и вниз способствует перемещению потоков жидкости в бродильном чане, создавая перемешивание или «брожение» жидкости. Выделяющаяся на поверхности жидкости углекислота из бродильных чанов по трубе 13 поступает на установку для получения жидкой или твердой углекислоты, используется для получения химических продуктов (например, мочевины) или выпускается в атмосферу.

Частично сброженное древесное сусло вместе с дрожжами передается из головного бродильного чана в хвостовой чан 12, где брожение и заканчивается. Поскольку концентрация сахара в хвостовом чане небольшая, брожение в нем идет менее интенсивно, и часть дрожжей, не успевая образовать пузырьки углекислоты, оседает на дно чана. Чтобы не допустить этого, в хвостовом чане устраивают часто принудительное перемешивание жидкости мешалками или центробежными насосами.

Бродящая или сброженная жидкость называется бражкой. По окончании брожения бражка передается в сепаратор 14, работающий по принципу центрифуги. Попадающая в него бражка вместе со взвешенными в ней дрожжами начинает вращаться со скоростью 4500—6000 оборотов в минуту. Центробежная сила вследствие разности удельных весов бражки и дрожжей разде-

ляет их. Сепаратор делит жидкость на два потока: больший, не содержащий дрожжей, поступает в воронку 16 и меньший, содержащий дрожжи, поступает через воронку в трубу 15. Обычно первый поток в 8—10 раз больше, чем второй. По трубе 15 дрожжевая суспензия возвращается в головной бродильный чан 11 через дрожжанку 44. Сброшенное и освобожденное от дрожжей сусло собирается в промежуточном сборнике бражки 17.

При помощи сепараторов дрожжи постоянно циркулируют в замкнутой системе бродильной установки. Производительность сепараторов 10—35 м³/час.

Во время брожения и особенно при сепарации часть содержащихся в древесном сусле гуминовых коллоидов коагулируется, образуя тяжелые хлопья, медленно оседающие на дно бродильных чанов. В днищах чанов устроены штуцеры, через которые осадок периодически спускается в канализацию.

Как уже указывалось выше, теоретический выход спирта из 100 кг сброженных гексоз составляет 64 л. Однако практически вследствие образования за счет сахаров побочных продуктов (глицерин, уксусный альдегид, янтарная кислота и т. д.), а также из-за присутствия в сусле вредных для дрожжей примесей выход спирта составляет 54—56 л.

Для получения хороших выходов спирта необходимо все время дрожжи поддерживать в активном состоянии. Для этого следует тщательно выдерживать заданную температуру брожения, концентрацию водородных ионов, необходимую чистоту сусла и оставлять в бражке перед поступлением ее на сепаратор небольшое количество гексоз, так называемый «недоброд» (обычно не более 0,1 % сахара в растворе). Благодаря наличию недоброда дрожжи все время остаются в активной форме.

Периодически гидролизный завод останавливают на планово-предупредительный или капитальный ремонт. В это время дрожжи следует сохранять в живом виде. Для этого суспензию дрожжей при помощи сепараторов сгущают и заливают холодным древесным суслом. При низкой температуре брожение резко замедляется и дрожжи потребляют значительно меньше сахара.

Бродильные чаны емкостью 100—200 м³ обычно изготавливаются из листовой стали или, реже, из железобетона. Продолжительность брожения зависит от концентрации дрожжей и составляет от 6 до 10 часов. Необходимо следить за чистотой производственной культуры дрожжей и предохранять ее от инфицирования посторонними вредными микроорганизмами. Для этой цели все оборудование необходимо содержать в чистоте и периодически подвергать стерилизации. Наиболее простым способом стерилизации является пропарка всего оборудования и особенно трубопроводов и насосов острым паром.

По окончании брожения и отделения дрожжей спиртовая бражка содержит от 1,2 до 1,6 % этилового спирта и около 1 % пентозных сахаров.

¹ Прессованные дрожжи содержат 75 % влаги и 25 % абс. сухого вещества дрожжей.

Выделяют спирт из бражки, очищают и укрепляют его в трех-колонном брагоректификационном аппарате, состоящем из бражной 18, ректификационной 22 и метанольной 28 колонн (рис. 77).

Бражка из сборника 17 насосом подается через теплообменник 41 на питающую тарелку бражной колонны 18. Стекая по тарелкам исчерпывающей части бражной колонны вниз, бражка встречает на своем пути поднимающийся вверх пар. Последний, постепенно обогащаясь спиртом, переходит в верхнюю, укрепляющую часть колонны. Стекающая вниз бражка постепенно освобождается от спирта, а затем из кубовой царги колонны 18 по трубе 21 переходит в теплообменник 41, где нагревает поступающую в колонну бражку до 60—70°. Дальше бражку нагревают до 105° в колонне острым паром, поступающим по трубе 20. Освобожденная от спирта бражка называется «бардой». По трубе 42 барда выходит из бардяного теплообменника 41 и направляется в дрожжевой цех для получения из пентоз кормовых дрожжей. Этот процесс в дальнейшем будет подробно рассмотрен.

Бражная колонна в верхней укрепляющей части заканчивается дефлегматором 19, в котором конденсируются пары водноспиртовой смеси, поступающие с верхней тарелки колонны.

В 1 м³ бражки при температуре 30° растворяется около 1 м³ углекислого газа, образовавшегося при брожении. При нагревании бражки в теплообменнике 41 и острым паром в нижней части бражной колонны растворенная углекислота выделяется и вместе с парами спирта поднимается в укрепляющую часть колонны и далее в дефлегматор 19. Неконденсирующиеся газы отделяются через воздушники, установленные на трубопроводах спиртового конденсата после холодильников. Низкокипящие фракции, состоящие из спирта, альдегидов и эфиров, проходят через дефлегматор 19 и окончательно конденсируются в холодильнике 39, откуда в виде флегмы стекают обратно в колонну через гидрозатвор 40. Неконденсирующиеся газы, состоящие из углекислого газа, перед выходом из холодильника 39 проходят дополнительный конденсатор или промываются в скруббере водой для улавливания последних остатков спиртовых паров.

На верхних тарелках бражной колонны в жидкой фазе содержится 20—40% спирта.

Конденсат по трубе 25 поступает на питающую тарелку ректификационной колонны 22. Эта колонна работает аналогично бражной колонне, но на более высоких концентрациях спирта. В нижнюю часть этой колонны по трубе 24 подается острый пар, который постепенно вываривает спирт из спиртового конденсата, стекающего в низ колонны. Освобожденная от спирта жидкость, называемая лютером, по трубе 23 уходит в канализацию. Содержание спирта в барде и лютере составляет не более 0,02%.

Над верхней тарелкой ректификационной колонны устанавливается дефлегматор 26. Не сконденсировавшиеся в нем пары

окончательно конденсируются в конденсаторе 26а и стекают обратно в колонну. Часть низкокипящих фракций отбирается по трубе 43 в виде эфиральдегидной фракции, которая возвращается в бродильные чаны, если она не имеет применения.

Для освобождения этилового спирта от летучих органических кислот в колонну подается из бака 45 10%-ный раствор едкого натра, который нейтрализует кислоты на средних тарелках укрепляющей части колонны. В средней части ректификационной колонны, где крепость спирта составляет 45—50%, накапливаются сивушные масла, которые отбираются по трубе 46. Сивушные масла представляют собой смесь высших спиртов (бутиловый, пропиловый, амилловый), образовавшихся из аминокислот.

Этиловый спирт, освобожденный от эфиров и альдегидов, а также сивушных масел, отбирается при помощи гребенки с верхних тарелок укрепляющей части ректификационной колонны и по трубе 27 поступает на питающую тарелку метанольной колонны 28. Спирт-сырец, поступающий из ректификационной колонны, содержит около 0,7% метилового спирта, который образовался при гидролизе растительного сырья и вместе с моносахаридами попал в древесное сусло.

При брожении гексоз метиловый спирт не образуется. По техническим условиям на этиловый спирт, вырабатываемый гидролизными заводами, в нем должно содержаться не более 0,1% метилового спирта. Исследования показали, что легче всего метиловый спирт отделяется из спирта-сырца при минимальном содержании в нем воды. По этой причине в метанольную колонну подают спирт-сырец с максимальной крепостью (94—96% этанола). Выше 96% этиловый спирт получить на обычных ректификационных колоннах нельзя, так как этой концентрации отвечает состав нераздельнокипящей водоспиртовой смеси.

В метанольной колонне легкокипящей фракцией является метанол, который поднимается в верхнюю часть колонны, укрепляется в дефлегматоре 29 и по трубе 30 сливается в сборники метанольной фракции, содержащей около 80% метанола. Для выпуска товарного 100%-ного метанола устанавливается вторая метанольная колонна, не показанная на рис. 77.

Этиловый спирт, стекая по тарелкам, опускается в нижнюю часть метанольной колонны 28 и по трубе 33 сливается в приемники готовой продукции¹. Обогревают метанольную колонну глущим паром в выносном подогревателе 31, который установлен таким образом, что по принципу сообщающихся сосудов его межтрубное пространство залито спиртом. Поступающий в подогреватель водяной пар нагревает спирт до кипения и образующиеся спиртовые пары идут на обогрев колонны. Пар, поступающий

¹ Технический этиловый спирт содержит 93—94% этанола, не более 0,1% метанола, не выше 1000 мг на 1 л спирта альдегидов в пересчете на ацетальдегид, не выше 300 мг на 1 л спирта эфиров в пересчете на этилацетат и 0,1% сивушных масел.

в подогреватель 31, конденсируется в нем и в виде конденсата подается в сборники чистой воды или сливается в канализацию.

Количество и крепость полученного этилового спирта измеряют в специальной аппаратуре (фонарь, контрольный снаряд, мерник спирта). Из мерника паровым насосом этиловый спирт подают за пределы главного корпуса — в стационарные цистерны, расположенные в складе спирта. Из этих цистерн по мере необходимости товарный этиловый спирт переливают в железнодорожные цистерны, в которых отвозят его к местам потребления.

Описанный выше технологический процесс дает возможность получать из 1 т абсолютно сухой хвойной древесины 150—180 л 100%-ного этилового спирта. При этом на 1 дкл спирта расходуется:

абсолютно сухой древесины в кг	55—66;
серной кислоты — моноидрата в кг	4,5;
извести негашеной, 85%-ной в кг	4,3;
пара технологического 3- и 16-атмосферного в мегакалориях	0,17—0,26;
воды в м ³	3,6;
электроэнер в квт-ч.	4,18

Годовая производительность гидролизно-спиртового завода средней мощности по спирту составляет 1—1,5 млн. дал. На этих заводах основным продуктом является этиловый спирт. Как уже указывалось, одновременно с ним из отходов основного производства на гидролизно-спиртовом заводе вырабатывается твердая или жидкая углекислота, фурфурол, кормовые дрожжи, продукты переработки лигнина. Эти производства будут рассмотрены в дальнейшем.

На некоторых гидролизных заводах, получающих в качестве основного продукта фурфурол или ксилит, после гидролиза богатых пентозами гемицеллюлоз остается трудногидролизуемый остаток, состоящий из целлюлозы и лигнина и носящий название целлолигнина.

Целлолигнин может быть гидролизован перколяционным методом, как описано выше, и полученный гексозный гидролизат, обычно содержащий 2—2,5% сахаров, может быть переработан по описанной выше методике в технический этиловый спирт или кормовые дрожжи. По этой схеме перерабатывается хлопковая шелуха, кукурузная кочерыжка, дубовая одубина, подсолнечная лузга и т. д. Такой производственный процесс является экономически выгодным только при дешевом сырье и топливе.

На гидролизно-спиртовых заводах обычно получается технический этиловый спирт, используемый для последующей химической переработки. Однако в случае необходимости этот спирт

сравнительно легко очищается путем дополнительной ректификации и окисления щелочным раствором перманганата. После такой очистки этиловый спирт вполне пригоден для пищевых целей.

Глава 19.

ПРОИЗВОДСТВО КОРМОВЫХ ДРОЖЖЕЙ

Белковые дрожжи в последнее время в нашей стране широко применяются как добавка к корму домашних животных, птиц и пушных зверей. Дрожжи содержат большое количество полноценных белков и таких биологически активных веществ, как витамины, гормоны и ферменты. Благодаря этим веществам даже небольшое количество кормовых дрожжей резко улучшает качество растительных кормов.

Производство кормовых дрожжей на гидролизатах или сульфитных щелоках основано на выращивании дрожжеподобных микроорганизмов в питательной среде, состоящей главным образом из моносахаридов (глюкозы, маннозы, галактозы, ксилозы, арабинозы) и уксусной кислоты, получаемых в результате гидролиза полисахаридов, которые содержатся в клеточных стенках различных растительных отходов.

Поскольку моносахариды содержат только кислород, водород и углерод, а в состав белков входит еще и азот, то среда для выращивания микроорганизмов должна содержать, кроме моносахаридов, также и связанный азот в виде солей аммония или мочевины. Кроме того, для нормальной деятельности микроорганизмов среда для их выращивания должна содержать фосфор в виде солей фосфорной кислоты, соли калия и, в небольших количествах, серу, кальций, магний, марганец, железо и ряд микроэлементов.

Сухое вещество кормовых дрожжей имеет следующий состав (в %):

Белок	45—55
Гликоген	27—32
Жиры	0,5—2,5
Клетчатка	5—7
Зола	6—9

В состав белка дрожжей входят почти все необходимые для нормального роста животных и птиц аминокислоты, как-то: тирозин, триптофан, метионин, треанин, аргинин, гистидин, лизин, изолейцин, лейцин и валин.

Гликоген, или животный крахмал, является сильно разветвленным резервным полисахаридом, состоящим из остатков глюкозы.

Основную массу золы дрожжей составляют фосфор и калий.

В сухом веществе дрожжей содержится 8—9% связанного азота и 3,8—6,5% P_2O_5 .

Особенно большую ценность представляют содержащиеся в дрожжах витамины. Количество их измеряется в гаммах (γ) на 1 г сухого вещества дрожжей; $1\gamma=0,000001$ доле грамма.

Содержание основных витаминов в кормовых дрожжах в γ/g

Тиамин B_1	15—18
Рибофлавин B_2	54—68
Пантотеновая кислота B_3	130—160
Никотиновая кислота B_5	500—600
Пиридоксин B_6	19—30
Биотин B_7	1,6—3,0
Инозит:	
B_8	5000
B_{12}	0,08
Эргостерин или провитамин D_2 в %	0,25—0,7

Благодаря такому химическому составу кормовые дрожжи при добавлении к основному корму животных и птиц в количестве 1—6% к сухому веществу резко повышают продуктивность звероводческих совхозов, молочных ферм, свино- и птицеферм. При введении кормовых дрожжей в рацион уменьшается падеж птицы, поросят, телят, ускоряется их рост, повышается яйценоскость птиц, увеличиваются надой молока у коров, улучшается качество меха, выпускаемого зверосовхозами, и т. д. Во время мировых войн сухие дрожжи в различных странах из-за недостатка животного белка широко использовались для питания людей. Производство пищевых дрожжей на древесных гидролизатах было, например, организовано в Ленинграде во время его блокады в 1941—1943 гг.

Как уже указывалось, для выращивания кормовых дрожжей применяют моносахариды, получаемые при гидролизе полисахаридов, входящих в состав клеточных стенок различных растительных отходов. В промышленных условиях для этой цели применяются следующие виды гидролизного сахара:

1. Пентозно-гексозные гидролизаты, которые получают при полном гидролизе всех полисахаридов, содержащихся в растительном сырье, или гексозные гидролизаты, получаемые гидролизом целлолигнина, который остается после удаления пентозанов при получении фурфурола или ксилита. Полисахариды гидролизуют как разбавленными, так и концентрированными кислотами (стр. 379).

2. Предгидролизаты, состоящие из продуктов гидролиза гемицеллюлоз. Их получают при водном или кислотном гидролизе гемицеллюлоз лиственной или хвойной древесины, которую ис-

пользуют в дальнейшем для получения высококачественной сульфатной (кордной) целлюлозы. Водные предгидролизаты, содержащие значительное количество декстринов, предварительно инвертируют нагреванием с разбавленными минеральными кислотами. Для получения кормовых дрожжей могут быть использованы также гемицеллюлозные предгидролизаты, образующиеся при производстве кристаллической глюкозы из древесины.

3. Барда гидролизно- и сульфитно-спиртовых заводов, состоящая из пентоз и уксусной кислоты.

4. Сульфитный щелок, который получают при варке хвойной и лиственной древесины, содержащий гексозы и пентозы в различных соотношениях.

5. Некристаллизующиеся отеки, получаемые при производстве кристаллической глюкозы и ксилозы из различных растительных отходов.

После прибавления необходимых питательных солей и нейтрализации до заданной кислотности перечисленные виды гидролизного сахара используют в качестве питательной среды для выращивания различных видов кормовых дрожжей.

На гидролизатах и гидролизной барде обычно выращивают дрожжи *Candida tropicalis* (кандида тропикалис), а также ряд штаммов дрожжей кандиды, еще не установленного вида и известных под различными цифрами (например Кр-9). На сульфитном щелоке и сульфитно-спиртовой барде выращивают дрожжи *Torulopsis utilis* (торулопсис утилис) или штамм кандиды СК-4.

В результате акклиматизации этих микроорганизмов к гидролизатам и сульфитному щелоку их продуктивность увеличивается на 15—30%.

В дрожжевой промышленности непрерывно ведется дальнейший отбор из производственных сред новых, более продуктивных штаммов и после размножения в стерильных условиях ими заменяют старую культуру. Благодаря этому в дрожжевых цехах периодически заменяют старую культуру новой, более продуктивной.

В ряде случаев для повышения выхода дрожжей и ускорения их роста в производственных условиях применяют смесь нескольких культур, взаимно дополняющих друг друга. Совместное культивирование нескольких видов дрожжей полезно также для поддержания необходимой чистоты производственной культуры и предохранения ее от посторонней инфекции.

Процесс выращивания дрожжей в водных растворах сахара, содержащих необходимые питательные соли, проходит при одновременном энергичном потреблении кислорода. В качестве примера ниже приведен баланс выращивания дрожжей сахаромыцетов в водном растворе глюкозы.

Израсходовано дрожжей, кг		Получено, кг	
Глюкоза	100,0	Сухие дрожжи	40,0
Аммиак	4,20	Продукты обмена веществ дрожжей:	
Питательные соли	3,2	спирт этиловый	7,50
Кислород	32,8	белковые вещества	1,45
Всего	140,2	Углекислота	57,64
		Вода	30,97
		Альдегидокислоты	2,64
		Всего	140,2

Из примерного баланса видно, что из 100 кг глюкозы в условиях опыта было получено 40 кг сухих дрожжей и израсходовано 32,8 кг кислорода. Одновременно образовалось 57,6 кг углекислоты. Количество потребляемого кислорода достигает 80% от веса получаемого сухого вещества дрожжей.

В зависимости от особенностей используемого микроорганизма и состава среды, количество образующегося сухого вещества кормовых дрожжей колеблется в пределах 30—50% от потребленного сахара. При вычислении выхода дрожжей в гидролизных средах необходимо учитывать, что из них усваивается не только сахар, но и ряд других органических веществ (уксусная кислота, спирт, уксусный альдегид, глицерин и т. д.), присутствие которых очень осложняет расчеты. Поэтому в производственных условиях часто для упрощения расчетов выход сухих дрожжей относят в процентах к количеству усвоенных редуцирующих веществ, условно выраженных в глюкозе.

Подготовка гидролизатов и сульфитных щелоков для выращивания в них кормовых дрожжей зависит от их состава.

Так, гидролизаты, получаемые при гидролизе разбавленными кислотами различных растительных отходов, содержат 2,5—8% моносахаридов, 0,5—2% минеральной кислоты (H_2SO_4 или HCl) и 0,3—0,5% уксусной кислоты. Кислотность таких гидролизатов отвечает $pH=0,9—1,5$. Такие гидролизаты должны быть предварительно нейтрализованы известью, аммиаком или их смесью до $pH\ 4,5$.

Барда гидролизно-спиртовых заводов содержит 0,6—0,7% редуцирующих веществ, или 0,4—0,6% моносахаридов, состоящих почти исключительно из пентоз. Концентрация уксусной кислоты в этой барде составляет 0,1—0,2%. Кислотность гидролизной барды после бражной колонны отвечает $pH=4,2—4,4$ и поэтому дополнительная нейтрализация ее не требуется.

Кислый сульфитный щелок имеет $pH=2—2,1$ и среднюю концентрацию редуцирующих веществ 3,2% (4,—2,9%). Состав моносахаридов сульфитного щелока зависит от породы древесины, подвергавшейся сульфитной варке. Так, при варке хвойной древесины редуцирующие вещества состоят на 60—65% из гексоз (глюкоза, манноза, галактоза) и на 35—40% из пентоз (ксилоза

и арабиноза). При варке осиновой, березовой и буковой древесины редуцирующие вещества сульфитного щелока содержат 90—95% пентоз и 5—10% гексоз.

Вследствие высокого содержания гексоз хвойный сульфитный щелок обычно вначале подвергают спиртовому брожению. Получающийся этиловый спирт отгоняют, а барду, которая содержит около 0,65—1,3% редуцирующих веществ, состоящих почти полностью из пентоз, используют для выращивания кормовых дрожжей. Сульфитный щелок, получаемый при варке лиственной древесины, после нейтрализации непосредственно используют для выращивания кормовых дрожжей. Поскольку кислый сульфитный щелок имеет большую кислотность ($pH=2÷2,1$), его предварительно следует освободить от сернистого ангидрида и нейтрализовать известью или аммиаком до $pH=4÷5$.

Барда после спиртового брожения хвойных сульфитных щелоков обычно имеет $pH=4,2÷4,4$ и для выращивания кормовых дрожжей не требует дополнительной нейтрализации.

Перед использованием для выращивания кормовых дрожжей водные растворы пентозных и гексозных сахаров должны быть обогащены азотом, фосфором, а иногда калием. Азот прибавляют в виде аммиака или сернокислого аммония, содержащего 19—21% аммиачного азота. Иногда для этой же цели используют мочевины или диамофос $(NH_4)_2HPO_4$, который одновременно содержит азот и фосфор. Фосфор обычно вводят в виде водной вытяжки из суперфосфата, содержащего 17—18% растворимого P_2O_5 .

На выращивание 1 т абсолютно сухих кормовых дрожжей расходуется 450 кг сернокислого аммония, 266 кг суперфосфата и 51 кг хлористого калия. Поскольку часть азота, фосфора и калия теряется в производстве, общий расход питательных веществ увеличивается по сравнению с приведенным на 10%.

Как уже указывалось, помимо питательных веществ, для выращивания кормовых дрожжей необходимо значительное количество кислорода, растворенного в жидкости. Поскольку дрожжи усваивают только растворенный кислород, количество его должно быть достаточным для нормального роста дрожжей. Максимальная растворимость кислорода в жидкости, содержащей сахар и питательные вещества, при температуре около 30° составляет около 7 мг/л. При снижении концентрации его до 2 мг/л размножение дрожжей почти прекращается. Поэтому для нормального размножения и роста дрожжей питательную среду нужно непрерывно обогащать кислородом путем продувания через нее воздуха. Поскольку вдувание воздуха в жидкость связано с значительным расходом электроэнергии, необходимо применять такие конструкции аппаратов, которые способствуют наиболее полному использованию кислорода вдуваемого воздуха при минимальном расходе энергии. Наилучшие конструкции должны удовлетворять следующим основным требованиям:

1) пузырьки воздуха должны быть небольшими. Чем меньше диаметр пузырьков, тем больше поверхность растворения кислорода;

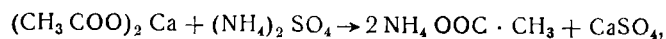
2) пузырьки воздуха должны находиться в жидкости как можно дольше, чтобы содержащийся в них кислород использовался максимально; этого можно достичь хорошим перемешиванием жидкости с распыленным в ней воздухом или выращиванием дрожжей в пене;

3) столб жидкости, продуваемый воздухом, должен иметь минимальную высоту; чем выше этот столб, тем больше расход электроэнергии;

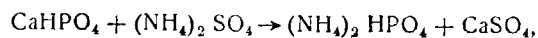
4) аппарат должен быть максимально простым по конструкции и должен содержать минимум движущихся механизмов.

Аппараты, служащие для выращивания кормовых дрожжей и отвечающие перечисленным выше требованиям, называются инокуляторами.

В соответствии с этими требованиями в настоящее время разработан и применяется в производстве кормовых дрожжей ряд конструкций инокуляторов, краткое описание которых будет дано ниже. На рис. 78 приведена одна из схем получения кормовых дрожжей с использованием гидролизного сахара. По этой схеме горячая барда гидролизно-спиртового завода или нейтрализованного гидролизата поступает в сборник 1, из которого центробежным насосом 2 перекачивается в инокулятор 6 через теплообменник 5, где охлаждается до температуры 25—30°. В этот же инокулятор пропорционально количеству поданного сахара поступают питательные соли: сернокислый аммоний и растворимая в воде часть суперфосфата. Для этой цели ранее сернокислый аммоний и суперфосфат раздельно растворяли в воде и после осадки декантацией в виде прозрачных растворов подавали непосредственно в инокулятор. Такой метод подачи питательных солей имеет серьезный недостаток, заключающийся в том, что при смешении сернокислого аммония с кальциевыми солями органических кислот гидролизата или барды протекает обменная реакция



в результате которой образуется осадок гипса, загрязняющий дрожжи. Для предотвращения этого суперфосфат и сернокислый аммоний рекомендуется растворять вместе в сборнике 3. При этом протекает обменная реакция



в процессе которой образуется хорошо растворимый диаммонийфосфат или амофос и выпадающий в осадок гипс. Последний после отстаивания удаляется через нижнее отверстие в сборнике

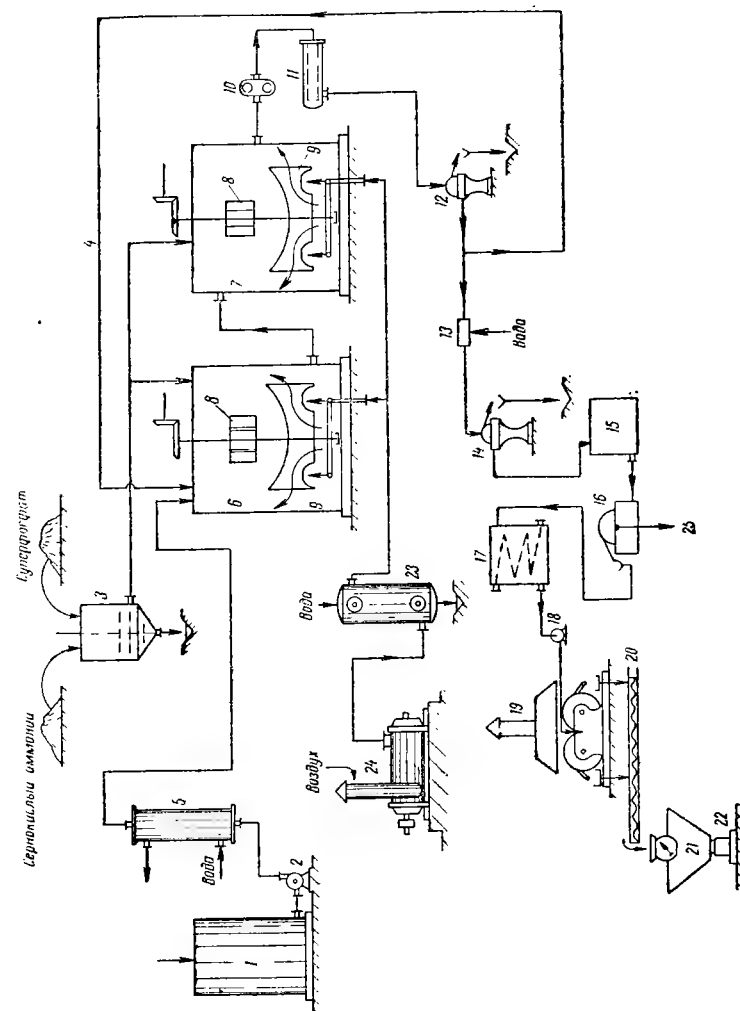


Рис. 78. Технологическая схема получения кормовых дрожжей с шайбовыми инокуляторами:

1, 3, 15, 17 — сборники; 2, 10, 18 — насосы; 4 — труба; 5 — теплообменник; 6, 7 — инокуляторы; 8 — пеносгаситель; 9 — распылительный механизм; 11 — фильтр-ловушка; 12, 14 — сепараторы; 13 — смеситель; 16 — вакуум-фильтр; 19 — вальцовая сушилка; 20 — бак для сухих дрожжей; 21 — мешки; 22 — мешки; 23 — воздуходувка; 25 — труба

ке 3. Декантированный раствор амorfоса подается через мерники в инокулятор 6, одновременно туда по трубе 4 поступает дрожжевая суспензия.

Воздух, необходимый для выращивания дрожжей, засасывается из атмосферы турбовоздуходувкой 24, в которой сжимается до 1,4—1,6 ата и поступает в промывную башню 23. Последняя представляет собой вертикальный стальной цилиндр, заполненный керамическими кольцами, по которым сверху вниз течет холодная вода. Воздух поступает в эту башню снизу и, двигаясь вверх, навстречу воде, промывается ею, очищаясь от пыли и микроорганизмов. Сжатый и промытый воздух подают в нижнее распределительное кольцо инокулятора.

Инокулятор с шайбовым воздушораспределением представляет собой вертикальный стальной или железобетонный цилиндр объемом 200—250 м³. Внутри инокулятора установлен вертикальный вал, вращающийся со скоростью 75—150 об/мин. На нижней части вала укреплен распылительный механизм 9, служащий для эмульгирования воздуха в жидкости.

Сжатый воздух через отверстия в распределительной кольцевой трубе входит в жидкость и, поднимаясь, попадает в кольцеобразное перевернутое корыто, верхняя часть которого имеет мелкие отверстия. Через них воздух входит в жидкость и благодаря быстрому вращению кольцеобразного корыта, называемого шайбой, распыляется в жидкости, образуя пенистую массу. Последняя постепенно разделяется на жидкость, стекающую в низ чана, и на пену, поднимающуюся выше вращающейся шайбы. Для того чтобы пена не поднималась выше верхней кромки бака, в верхней части его на вращающемся валу укреплен механический пеногаситель 8, представляющий собой укрепленные вертикально стальные лопасти, которые, вращаясь, ударяют по пене и гасят ее. Образующаяся при этом дрожжевая суспензия стекает вдоль вала обратно, в низ чана. Для улучшения распыления воздуха в центральной части шайбы имеется отверстие, через которое снизу засасывается жидкость и выбрасывается с боков, как это показано стрелками на рис. 78. Дрожжи в таком инокуляторе растут главным образом в пене, которая занимает около 75% полезного объема.

При таком методе работы обычно устанавливают последовательно два инокулятора 6, 7 (рис. 78). Благодаря этому дрожжи выращиваются непрерывно и с достаточно глубоким усвоением содержащегося в растворе сахара. В первый инокулятор (объем 200 м³) при переработке спиртовой барды обычно подается 1800—2500 м³ воздуха в час и во второй 900—1300 м³ в час. В этих условиях с 1 м³ общего объема чанов можно получать 0,24—0,32 кг сухих дрожжей в час, или 5,76—7,68 кг сухих дрожжей в сутки. При повышении концентрации сахара в субстрате, например при переработке гидролизатов, щелоков или предгидролизатов, производительность инокуляторов повышается. При

этом соответственно должна быть усилена и аэрация жидкости. Поскольку интенсификация подачи кислорода в жидкость связана с рядом технических трудностей, дрожжи в таких аппаратах можно выращивать на субстрате, содержащем не более 2—3% сахара в растворе.

При работе инокуляторов температура жидкости в них поддерживается на уровне 35—38°. При выращивании дрожжей выделяется тепло и температура жидкости может подняться выше допустимой. Источником тепла является также воздух, нагревающийся в турбовоздуходувке 24 и не успевший отдать свое тепло воде в промывной башне 23, поэтому в инокуляторах устанавливают охлаждаемые водой змеевики или пропускают жидкость через теплообменники, установленные вне инокуляторов.

Полученная дрожжевая суспензия из инокулятора 7 при помощи насоса 10 непрерывно отбирается и подается в фильтр 11, который служит для улавливания крупных твердых частиц. Отфильтрованную пену или суспензию под давлением подают в группу сепараторов 12 первой ступени, где она разделяется на дрожжевую бражку, сбрасываемую в канализацию, и сгущенную дрожжевую суспензию. Последняя по трубе 4 частично возвращается в первый, или головной, инокулятор для засева дрожжами поступающего в инокуляторы субстрата. Основная же масса сгущенной дрожжевой суспензии поступает на промывку в смеситель 13, где она разбавляется чистой водой, а затем сгущается в группе сепараторов 14 второй ступени. Промывная вода из этих сепараторов сбрасывается в канализацию, а сгущенная и промытая дрожжевая суспензия, содержащая 200—300 г прессованных дрожжей в литре, собирается в промежуточном сборнике 15, из которого непрерывно поступает в лоток барабанного вакуум-фильтра 16, где дополнительно сгущается до содержания 800—900 г прессованных дрожжей в литре. Отфильтрованная на вакуум-фильтре жидкость по трубе 25 сбрасывается в канализацию, а сгущенная дрожжевая суспензия снимается ножом с поверхности барабана в лоток, откуда далее поступает в сборник 17. Снятая ножом дрожжевая масса имеет консистенцию густой пасты и не течет по трубам. Для придания пасте подвижности ее подогревают паром в лотке, благодаря чему она разжижается. В сборнике 17 полужидкую массу дополнительно нагревают при помощи парового змеевика. Этот процесс связан с потерей дрожжами части воды и носит название плазмолиза.

Подвергнутая такой обработке дрожжевая суспензия насосом 18 подается на двухвальцовую барабанную сушилку 19, где высушивается до содержания 8%-ной влаги.

Для высушивания дрожжевую пасту намазывают тонким слоем на гладкую поверхность вращающегося горизонтального барабана, нагретую глухим паром до 150—160°. Благодаря этому влага, содержащаяся в дрожжевой пасте, быстро испаряется. Высушенные дрожжи снимают с поверхности барабана специаль-

ными ножами, прижимающимися к его поверхности. Время от нанесения дрожжевой пасты на поверхность барабана до снятия ее в сухом виде составляет около 7 сек. За это время белки и основная масса витаминов и ферментов не успевают разрушиться. Сухие дрожжи, снятые с барабанов, имеют форму тонких, полупрозрачных ломких листочков желтого или коричневого цвета. В таком виде сухие дрожжи обладают небольшим объемом весом, что затрудняет их упаковку. Поэтому дрожжи горизонтальным шнеком 20 подают в небольшую мельницу, где их

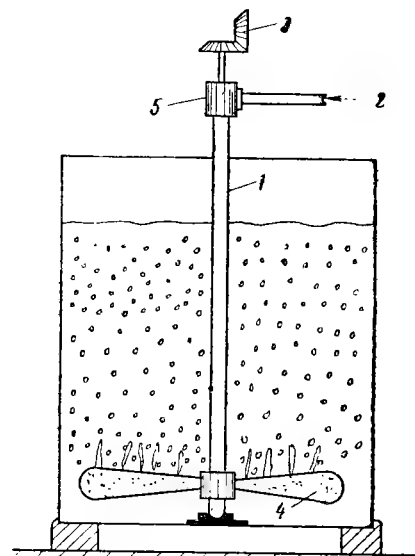


Рис. 79. Инокюлятор с распылительным устройством для воздуха системы Фогель-Буш:
1 — вал; 2 — труба; 3 — передача; 4 — полые лопасти; 5 — муфта

растирают до состояния муки и в таком виде подают в бункер готового продукта 21. Из этого бункера дрожжевая мука периодически поступает в бумажные мешки 22, установленные на платформе десятичных весов. Упакованные в мешки сухие дрожжи отправляют потребителям.

Описанная схема производства кормовых дрожжей на разных заводах имеет некоторые варианты.

Так, на некоторых дрожжевых установках воздух распыляют не описанной выше шайбой, а другими механизмами. На рис. 79 схематически изображено распылительное устройство системы Фогель-Буш. Состоит оно из вертикального полого вала 1, приводимого во вращение передачей 3, и неподвижной муфты 5, через которую в вал по трубе 2 подается сжа-

тый воздух. По внутренней полости вала воздух поступает в полые лопасти 4, поверхность которых покрыта большим количеством мелких отверстий. Через них воздух входит в жидкость, распыляется в ней и, благодаря вращению жидкости, медленно поднимается вверх по спирали.

На рис. 80 представлена другая, несколько отличная от предыдущей конструкция. В ней сжатый воздух также подается в полый вращающийся вал 1, нижний конец которого переходит в турбину 2. Выбрасываемый из нее воздух распыляется в жидкости, образует большое количество пены, медленно поднимающейся в верхнюю часть инокюлятора. В центральной части инокюлятора установлен неподвижный цилиндр 3, пена через верхний борт этого цилиндра стекает вниз и засасывается турбиной 2.

Благодаря этому уровень пены в таком инокюляторе поддерживается постоянным.

Не во всех конструкциях инокюлятора удастся гасить избыток пены механическими методами. Иногда приходится применять химические пеногасители (олеиновая кислота, сульфитированные жиры), которые, повышая поверхностное натяжение жидкости на границе жидкость — воздух, быстро гасят пену. Однако этот метод борьбы с пеной считается дорогим.

Способность дрожжей флотироваться в пену из жидкости послужила основанием для разработки пенного способа сгущения дрожжевой суспензии вместо сепараторов первой группы (рис. 78).

Флотатор такой конструкции (рис. 81), предложенный А. А. Ивановым, представляет собой вертикальный, открытый сверху стальной чан, внутри которого установлен цилиндр 12 меньшего размера. Кольцевое пространство между стенками чана и внутреннего цилиндра разделено четырьмя перегородками на четыре секции. Дрожжевая суспензия из инокюлятора любой конструкции поступает через штуцер 10 в первую секцию 6 флотатора. На дне этой секции установлены барботеры 2, через которые в секцию вдувается воздух по трубе 1. Поднимающиеся пузырьки воздуха увлекают на своей поверхности дрожжинки (флотируют их) и образующаяся пена стекает через верхний борт внутреннего цилиндра 12 на его дно. Частично освобожденная от дрожжей суспензия поступает во вторую секцию 7, где также продувается воздухом и при помощи пены освобождается от части взвешенных дрожжей. Аналогичным образом дрожжевая суспензия проходит третью 8 и четвертую 9 секции. Освобожденная от дрожжей жидкость по трубе 11 сбрасывается в канализацию.

Дрожжевую пену, собирающуюся в среднем цилиндре, гасят механическим пеногасителем 4, приводимым во вращение от электродвигателя 3. Сгущенную суспензию через штуцер 13 отводят в аппаратуру для последующей промывки и дальнейшего сгущения на сепараторах. Такая конструкция оказалась значительно эффективнее обычных сепараторов, устанавливаемых на первой ступени сгущения.

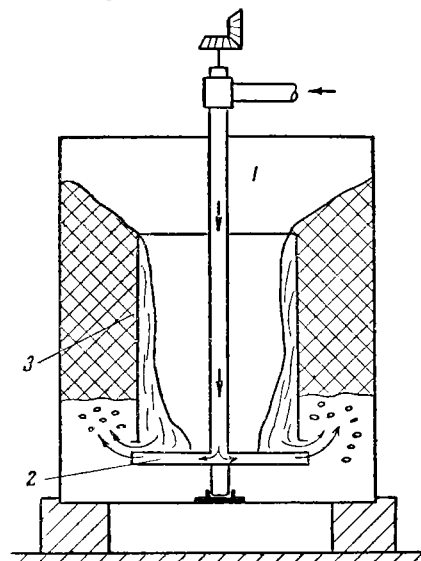


Рис. 80. Инокюлятор с распылительным устройством для воздуха типа Сегнерова колеса

Интересная конструкция инокулятора, не имеющего движущихся механизмов, была недавно предложена Ле-Франсуа. Схема чана его конструкции представлена на рис. 82. Такой инокулятор 1, имеющий диаметр 5—6 м, достигает высоты 13 м. Благодаря большой высоте чана пена не достигает верхней кромки и гасится за счет собственного веса. Этим и поддерживается постоянный уровень пены. По трубе 8 в чан подается аммиак или соли аммония. По трубе 2 через воронку 10 поступает свежее

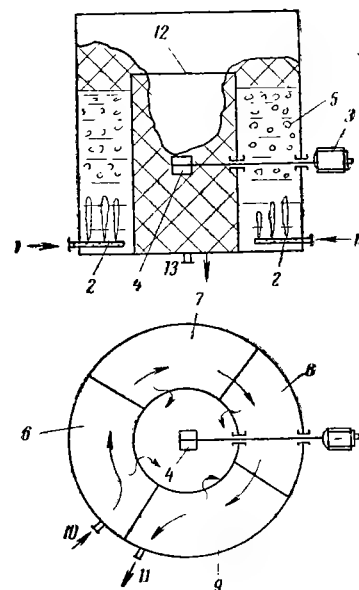


Рис. 81. Чан для флотационного сгущения дрожжевой суспензии: 1 — труба; 2 — барботеры; 3 — электродвигатель; 4 — пеногаситель; 5 — дрожжевая суспензия; 6, 7, 8, 9 — соответственно первая, вторая, третья, четвертая секция флотатора; 10 и 11 — штуцеры; 12 — цилиндр

сусло. По трубе 3 в инокулятор подают сжатый воздух от воздухоудовки. По центральной трубе воздух подводится ко дну чана, где выходит через узкую кольцевую щель между специальной тарелкой 18 и дном инокулятора со скоростью до 20 м/сек при высоте щели около 25 мм. Благодаря этому устройству воздух быстро эмульгируется в жидкости, стекающей через верхний бортик тарелки 18.

Образовавшаяся пена поднимается вверх вдоль стенок чана. Часть пены увлекается по центральной трубе в низ чана, где она, смешиваясь с потоком пены, идущей вдоль стенок снизу вверх, снова направляется вверх, совершая, таким образом, замкнутый цикл.

Для регулирования температуры в чане служат две самостоятельные системы охлаждения. Первая состоит из кольцеобразной трубы-спрыска 19, по которой холодную воду подают на наружную поверхность верхней части

чана. Стекающая по наружным стенкам чана вода охлаждает его содержимое и через сборный лоток 20 удаляется в канализацию. Второе устройство для охлаждения представляет собой стальной цилиндр 7, устанавливаемый внутри чана. Этот цилиндр имеет двойные стенки и систему ходов, позволяющую холодной воде двигаться между стенками по спирали. Охлаждающую воду в этот цилиндр подают по трубе 5, а уходит она по трубе 4.

В инокуляторе системы Ле-Франсуа на каждый кубометр бродящего сусла в час подается около 60 м³ воздуха под давлением 3—3,5 м вод. ст. В рабочем состоянии инокулятор на высоту 2—2,5 м заполнен жидкостью, над которой находится почти десятиметровый слой пены. Готовая дрожжевая суспензия из инокулятора непрерывно отбирается по трубе 6 в сборник пены 11, из которого по широкой трубе 12 пена медленно стекает в пеногаситель 21. В последнем пена попадает на наклонную поверхность 13, где и гасится при помощи sprысков 14. Жидкая дрожжевая суспензия 17 стекает на дно пеногасителя 21, откуда ее насосом 16 подают по трубе 15 на сгущение и промывку. Часть

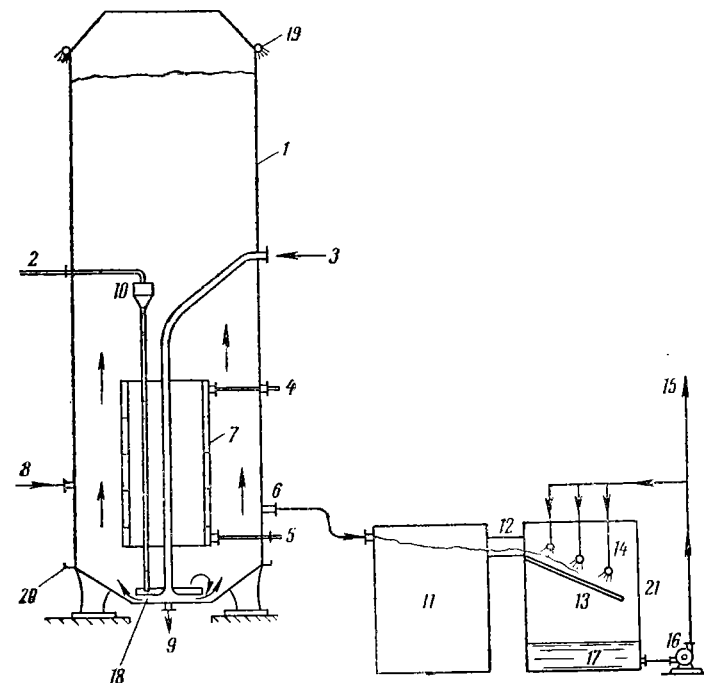


Рис. 82. Инокулятор и пеногаситель системы Ле-Франсуа: 1 — инокулятор; 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 12, 15 — трубы; 7 — цилиндр; 10 — воронка; 11 — сборник пены; 13 — наклонная поверхность; 14 — sprыски; 16 — насос; 17 — дрожжевая суспензия; 18 — тарелка; 19 — труба-спрыск; 20 — сборный лоток; 21 — пеногаситель

этой жидкости используется в sprысках 14 для гашения пены.

По этому методу готовая дрожжевая суспензия, так же как и по схеме, приведенной на рис. 78, подвергается последовательному сгущению на сепараторах и далее — обезвоживанию и высушиванию. Кроме описанной выше барабанной сушилки, для сушки сгущенной дрожжевой суспензии часто применяют также распылительные сушилки, основанные на тонком распылении сгущенного дрожжевого молока в камере, заполненной сухим горячим воздухом. Мелкие капли дрожжевой суспензии в этих условиях быстро высыхают и в виде тонкого светло-желтого

порошка падают на дно камеры, откуда непрерывно удаляются в бункер товарной продукции.

На рис. 83 приведена схема одной из таких сушилок. Она состоит из вертикального цилиндра 1, в нижней части переходящего в конус 6. В верхней, закрытой части цилиндра находится установка 5 для распыления дрожжевого молока, поступающего по трубе 4. Распыление производится в тарелке с боковыми отверстиями, вращающейся на вертикальной оси со скоростью около 14 000 об/мин. Горячий воздух из калорифера подают в сушилку по трубе 2. При соприкосновении горячего воздуха и капель тонкораспыленного дрожжевого молока последние быстро высыхают и оседают в нижнем конусе сушилки. Охлажденный воздух из сушилки удаляют по трубе 3.

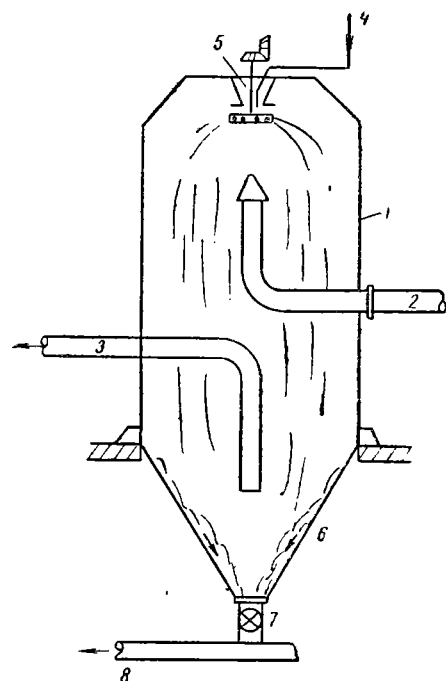


Рис. 83. Схема распылительной сушилки для дрожжевой суспензии:
1 — цилиндрическая часть сушилки; 2, 3, 4, 5 — трубы; 5 — распылительная тарелка; 6 — нижний конус сушилки; 7 — питатель

воздухом они отсасываются в систему циклонов. Осевшие в циклонах сухие дрожжи направляются в бункер, откуда поступают на упаковку. В некоторых сушилках этого типа сгущенное дрожжевое молоко распыляется механическими или пневматическими форсунками.

Для сбрасывания сухих дрожжей со стенок нижнего конуса сушилки применяются скребки, приводимые в движение от электродвигателя, специальные молотки с электрическим приводом или вибраторы.

В последнее время работники дрожжевой промышленности проявляют большой интерес к различным приемам, способствующим повышению содержания витаминов и антибиотиков в кор-

мовых дрожжах. К числу таких приемов относится облучение живых дрожжей ультрафиолетовыми лучами перед сушкой путем пропускания дрожжевой суспензии тонким слоем вдоль кварцевых трубок, генерирующих ультрафиолетовые лучи. Благодаря такому облучению содержащийся в дрожжах провитамин эргостерин превращается в антирахитический витамин D₂.

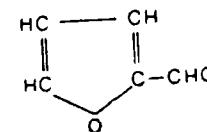
Для повышения содержания в кормовых дрожжах витамина В₁₂ параллельно с дрожжами на тех же средах выращивают другие микроорганизмы, накапливающие этот витамин. К числу таких организмов относятся пропионовококислые бактерии и некоторые виды лучистых грибов — актиномицетов. Последние способны продуцировать также антибиотики тетрацилин и биомицин, являющиеся ценной добавкой к кормам вместе с дрожжами. Аналогичным образом можно обогатить кормовые дрожжи пенициллином и другими важными антибиотиками.

Их вводят в кормовые дрожжи на последней стадии сгущения перед сушкой. Обогащение дрожжей витаминами и антибиотиками резко улучшает их кормовые свойства.

Глава 20

ПРОИЗВОДСТВО ФУРФУРОЛА

Фурфурол представляет собой гетероциклический альдегид из группы фурана следующего строения:



В чистом виде это прозрачная, бесцветная, сильно преломляющая свет, маслянистая жидкость с запахом пригорелого хлеба. При хранении фурфурол быстро темнеет, постепенно осмоляясь. Температура вспышки его лежит около 56°. Он обладает довольно высокой термоустойчивостью. Например, при нагревании в течение 75 часов при 230° фурфурол распадается только на 5%.

Температура плавления фурфурола — 36,5°. При атмосферном давлении он кипит при 161,7°. При понижении давления температура кипения чистого фурфурола соответственно снижается.

Зависимость температуры кипения фурфурола от давления

Давление в мм рт. ст.	8	25	65	214	310	625	707	760	812	950
Температура кипения в °С	39,9	72	90	120,3	131,6	154,4	159,0	161,7	163,8	170,6

Фурфурол хорошо растворим в метиловом и этиловом спирте, бензоле, ацетоне, хлороформе, серном и уксусно-этиловом эфире, дихлорэтано и т. д.

Неорганические соли практически в фурфуроле нерастворимы, за исключением хлористого цинка и хлорного железа.

При нормальной температуре взаимная растворимость фурфурола и воды ограничена и растет с повышением температуры (табл. 35).

Таблица 35
Взаимная растворимость фурфурола и воды в весовых процентах по отношению к растворителю

Температура в °С	Растворимость воды в фурфуроле	Растворимость фурфурола в воде
0	2,5	—
10	3,6	7,9
20	4,6	8,3
40	6,7	9,5
60	8,6	11,7
90	13,5	16,6
97,9	15,9	18,4

Критическая температура, при которой наступает полное взаимное смешение обеих жидкостей, лежит около 120,9°. Ниже этой температуры водофурфурольная смесь разделяется на два слоя: нижний — раствор воды в фурфуроле, и верхний — раствор фурфурола в воде. Состав этих слоев представлен в табл. 35.

При перегонке водофурфурольных растворов, содержащих менее 18,4% фурфурола, последний ведет себя как легкокипящий компонент, и его содержится больше в парах, чем в кипящей жидкости. При концентрации фурфурола в растворе 18,4—84,1% содержание его в паре постоянно и равно 35,2%, а при концентрации фурфурола более 84,1% отгоняется пар, обогащенный водой.

В табл. 36 приведен состав жидкой и паровой фазы, а также температура кипения соответствующих водофурфурольных растворов.

Из табл. 36 видно, что из разбавленных водных растворов фурфурол благодаря своей повышенной летучести легко отгоняется и концентрируется. Однако в результате образования стойкого азеотропа с содержанием 35,2% фурфурола дальнейшее концентрирование его встречает серьезные трудности. Поэтому для отделения фурфурола от воды в получаемом азеотропе применяют свойство последнего после конденсации до жидкого состояния расслаиваться на два слоя, из которых нижний насыщен

Таблица 36

Состав паровой и жидкой фазы водофурфурольных растворов

Весовое содержание фурфурола в %		Температура кипения раствора в °С	Весовое содержание фурфурола в %		Температура кипения раствора в °С
в жидкости	в парах		в жидкости	в парах	
0,2	1,5	99,90	9,0	30,5	98,13
0,4	3,0	99,82	10,0	31,7	98,07
0,6	4,4	99,74	11,0	32,6	98,02
0,8	5,8	99,67	12,0	33,3	97,98
1,0	7,0	99,60	13,0	33,9	97,95
1,5	10,0	99,42	14,0	34,4	97,93
2,0	12,7	99,25	15,0	34,7	97,92
2,5	15,0	99,11	16,0	34,8	97,91
3,0	17,1	98,99	17,0	34,9	97,90
3,5	19,0	98,87	18,0	35,0	97,90
4,0	20,7	98,76	18,4	35,2	97,90
4,5	22,2	98,66	18,4—84,1	35,2	97,90
5,0	23,6	98,58	92,5	35,8	98,70
5,5	24,8	98,50	95,5	39,7	100,60
6,0	25,8	98,43	97,7	55,6	109,50
6,5	26,8	98,37	98,4	71,7	122,50
7,0	27,7	98,31	98,8	90,5	146,00
7,5	28,5	98,26	99,2	95,7	154,80
8,0	29,2	98,21	99,6	97,7	158,80
8,5	29,9	98,17	100,0	100,0	161,70

фурфуролом. Как было показано в табл. 35, при охлаждении водофурфурольных паров образуется расслаивающийся на два слоя конденсат, в котором нижний слой содержит фурфурола тем больше, чем ниже температура жидкости.

Этой особенностью водофурфурольных растворов обычно пользуются на практике для отделения фурфурола от избытка воды. Для этого вначале фурфурол путем ректификации концентрируют и охлаждают. Образующийся конденсат расслаивается, нижний слой, богатый фурфуролом, охлаждают и отделяют от верхнего, разбавленного раствора фурфурола в воде. Последний раствор возвращают на укрепление, а фурфурол с примесью воды направляют во вторую колонну, где под вакуумом из него отгоняется вода и получается безводный фурфурол (99%).

Практически такой метод выделения осложняется наличием в парах, кроме воды и фурфурола, также метанола, ацетона, сложных эфиров, скипидара, уксусной кислоты и ряда других продуктов. Присутствие метанола и других легкокипящих примесей повышает в концентрированных водофурфурольных растворах растворимость фурфурола и затрудняет расслаивание жидкости после ее охлаждения. Поэтому из водофурфурольного раствора перед расслаиванием должны быть отогнаны все перечисленные выше легколетучие примеси. Это осуществляется путем ректификации, так как примеси кипят при более низкой температуре, чем водные растворы фурфурола. Исключение представляет только уксусная кислота, которая вследствие высокой температуры кипения при ректификации водофурфурольных растворов остается в водном слое.

Охлажденный нижний водофурфурольный слой (после отделения его путем декантации) обычно содержит около 5—6% воды, для отделения которой также можно применить ректификацию, при этом фракция, богатая водой, как более низкокипящая (табл. 36), отгоняется в верхнюю часть колонны, а в нижней ее части будет концентрироваться почти безводный фурфурол. Поскольку в этом случае температура кипения жидкости в нижней части колонны поднимается до 162°, наблюдается значительное осмоление фурфурола и его примесей на тарелках колонны и в подогревателе. Для избежания этого отгонку ведут под вакуумом, благодаря чему температура кипения фурфурола резко снижается.

На основании изложенных особенностей водофурфурольных конденсатов выделение из них фурфурола-сырца, т. е. содержащего 5—6% воды, осуществляется по схеме, приведенной на рис. 84. По этой схеме водофурфурольный пар или конденсат, подлежащий разделению, подается на питающую тарелку 12 ректификационной колонны 1. В колонне конденсат стекает по тарелкам вниз, а навстречу ему, снизу, поднимается острый пар, который испаряет легкокипящие фракции и поднимает их в верхнюю часть колонны, где осуществляется их укрепление.

В самой верхней части колонны накапливается легколетучая метанольная фракция, часть паров которой поднимается по трубе 2 в дефлегматор 3, где конденсируется и поступает в разделитель флегмы 13. Оттуда часть флегмы по трубе 5 возвращается в верхнюю часть колонны и способствует укреплению легколетучих фракций, а часть укрепленной метанольной фракции отбирается через холодильник 4 в сборник.

Поскольку водофурфурольная смесь кипит выше метанольной фракции, она концентрируется на тарелках колонны 1 несколько ниже и по трубе 6 непрерывно отбирается через холодильник 7, в декантатор 8. Это небольшого размера сосуд, в котором охлажденная водофурфурольная смесь расслаивается. Верхний раствор фурфурола в воде по трубе 10 с гидрозатвором возвращается

в колонну на несколько тарелок ниже места отбора. Нижний слой фурфурола-сырца по трубе 9 отбирается в сборник, откуда поступает на вакуум-разгонку. Уксусная кислота остается в воде и вместе с водой по трубе 11 в виде лютера выводится из нижней части колонны. Концентрация уксусной кислоты в лютере (в за-

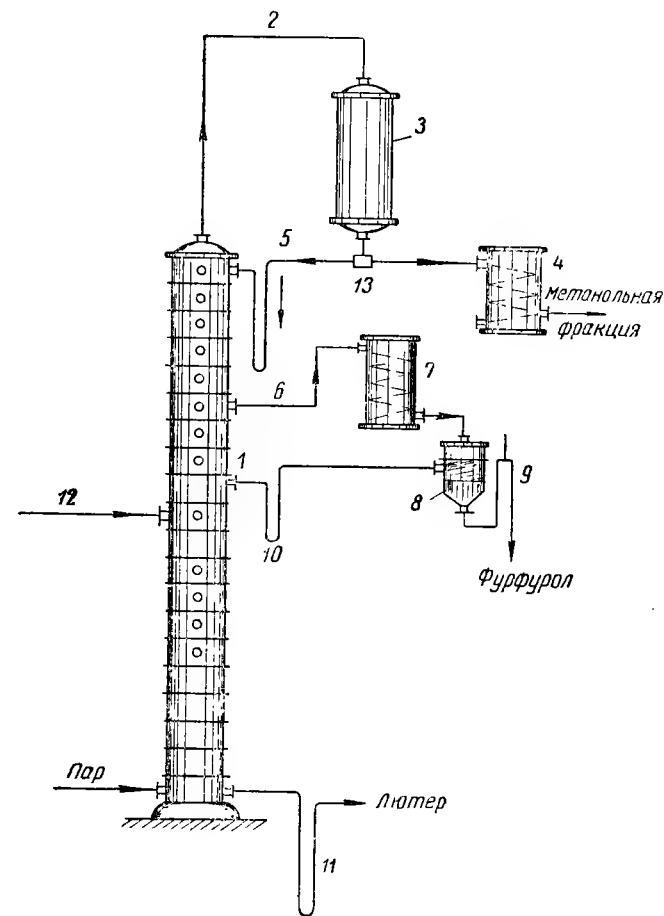


Рис. 84. Схема устройства ректификационной колонны для выделения фурфурола-сырца из фурфурольных конденсатов

висимости от состава исходного растительного сырья и режима переработки) колеблется от 1 до 3%.

На некоторых фурфурольных заводах уксусную кислоту в лютере нейтрализуют содой или известью, после чего раствор солей выпаривают в вакуум-выпарных аппаратах. Этим методом удается получать относительно дешевый уксуснокислый натр или

уксуснокальциевую соль. Если в принятой технологии предусматривается нейтрализация фурфурольных паров перед их конденсацией или прямым поступлением на колонну, то образующийся лютер не содержит уксусной кислоты и может быть сброшен в канализацию без дополнительной очистки. Фурфурольный конденсат, содержащий, кроме метанольной фракции, скипидар, перерабатывают в колонне несколько более сложной конструкции, чем приведенная на рис. 84. Отделение скипидара основано на том, что вместе с водяным паром он гонится легче фурфуrolа, но труднее метанольной фракции. Поэтому скипидарную фракцию отбирают с тарелок, расположенных выше отбора фурфуrolа и ниже отбора метанола.

Из-за близкого соседства метанол появляется на тарелках со скипидаром, поэтому последний частично растворяется в водно-фурфурольной смеси и перестает отделяться декантацией. В связи с этим отбираемую скипидарную фракцию разбавляют водой. Скипидарный слой всплывает, его отделяют, а водно-метанольный раствор возвращают в колонну.

Такой метод позволяет раздельно получать метанольную фракцию, скипидар-сырец и сырой фурфурол с содержанием 95—97%. Для получения чистого фурфуrolа с содержанием 99%, фурфурол-сырец подвергают, как уже указывалось, дополнительной перегонке в вакууме. Для этой цели применяют колонны периодического и непрерывного действия. Устройство кубовой колонны периодического действия представлено на рис. 85.

Этот аппарат состоит из куба 1, соединенного с одним или двумя выносными трубчатыми подогревателями 10. Такое устройство необходимо для периодической очистки трубок подогревателей от образующегося на поверхности их смолистого нагара. Пары кипящей жидкости из куба поднимаются в небольшую насадочную колонну 2 и далее в дефлегматор 3, служащий для укрепления флегмы.

Количество отбираемого дистиллята регулируют трехходовым краном. Несконденсировавшиеся в дефлегматоре 3 пары с воздухом поступают в дополнительный конденсатор 4, где удерживаются и возвращаются в поток флегмы. Несконденсировавшиеся газы по трубе 11 отсасываются вакуум-насосом, поддерживающим в системе остаточное давление 50—100 мм рт. ст., соответствующее температуре кипения чистого фурфуrolа (около 100°). Конденсат из делительного крана 6 поступает в холодильник 5 и далее в сборники конденсата 7, 8, 9. При такой разгонке вначале гонятся легкие примеси, включающие метанол, скипидар и воду. Они собираются в приемнике 7. Затем гонится чистый безводный фурфурол, собираемый в сборнике 8. В конце гонки температура паров в кубе постепенно повышается. Эти пары после конденсации собираются в сборнике 9. Фракция в этом сборнике содержит высшие терпены, полимеры фурфуrolа и т. д. Смолистый кубовый остаток удаляется по трубе 12. Пользуясь

этим аппаратом, можно получить практически безводный фурфурол, пригодный для последующей химической переработки.

Рассмотренный выше способ получения чистого фурфуrolа основан на использовании фурфурольных паров, получающихся при гидролизе пентозансодержащего растительного сырья. Реакция вначале заключается в гидролизе пентозанов до пентоз по уравнению

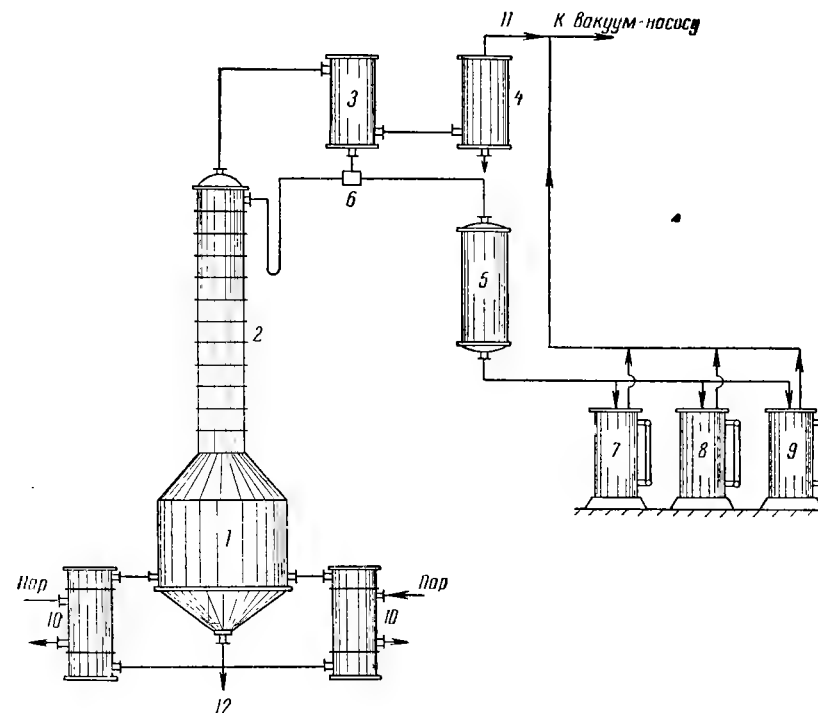
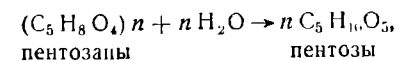
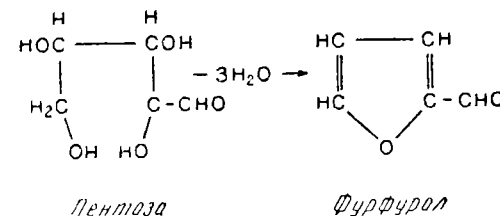


Рис. 85. Схема вакуум-перегонной установки для очистки фурфуrolа

далее образовавшиеся пентозы (ксилоза, арабиноза) дегидратируются, причем на каждую молекулу моносахаридов отщепляется $3H_2O$ и образуется молекула фурфуrolа



Обе эти реакции катализируются кислотами и ускоряются примерно в 2 раза на каждые 10° .

На гидролизно-спиртовых заводах, перерабатывающих в основном хвойную древесину, процесс гидролиза разбавленной серной кислотой ведется в сравнительно жестких условиях, приводящих к частичной дегидратации образующихся пентоз до фурфуrolа. Фурфурол выделяется вместе с парами воды при испарении гидролизата, выходящего из гидролизаторов в испарителе. После отделения и конденсации этих паров в теплообменниках (стр. 324) получается конденсат, содержащий 0,2—0,4% фурфурол. После укрепления в специальных установках до содержания 2—3% фурфурол этот раствор подвергается обработке в описанной выше системе ректификационных аппаратов, где фурфурол освобождается от примесей и воды.

Схема переработки такого конденсата (с выделением фурфурол-сырца) представлена на рис. 86. Гидролизат 1 по этой схеме из гидролизаторов поступает в испаритель 2 высокого давления, где частично вскипает и охлаждается. Образующиеся при этом пары, содержащие фурфурол с примесью метанола, эфиров и скипидара, поступают в решоферы 4, где конденсируются, нагревая воду, идущую на приготовление разбавленной серной кислоты. Полученный конденсат проходит конденсатоотводчик 5, не пропускающий пара, и попадает в испаритель 6, где дополнительно вскипает. Образующийся пар подается в верхнюю часть десорбционной колонны 7, предназначенной для предварительного укрепления паров фурфурол. Конденсат из испарителя 6 подает в среднюю часть колонны, заполненную керамической насадкой или тарелками. 19 — тарелки, 20 и 23 — декантаторы, 21 — сборник сы-

рого скипидара, 24 — сборник

Гидролизат из испарителя 2 высокого давления поступает в испаритель 3 низкого давления, где снова вскипает. Образующийся пар поступает в нижнюю часть десорбера, который работает как ректификационная колонна, в верхней части которой собираются укрепленные пары фурфурол. Они проходят в решоферы 8, где охлаждаются, нагревая воду, и в виде укрепленного конденсата через делительный кран 9 частично (в виде флегмы) возвращаются на дальнейшее укрепление в колонну 7. Конденсат в этой колонне исчерпывают паром из испарителя 3.

Часть укрепленного фурфурольного конденсата через делительный кран отбирается в приемники 10, откуда насосом 11 перекачивается на питающую тарелку фурфурольной колонны 12. Концентрация фурфурол в этих сборниках составляет 2—4%.

Фурфурольная колонна 12 имеет дефлегматор 14 и выходной конденсатор 15. Летучие примеси к фурфуролу, состоящие из низкокипящих эфиров и ацетона, отбираются по трубе 16. Метанольная фракция отводится с верхних тарелок колонны в холодильник 17 и далее в сборник метанола 18. Скипидарная фракция отводится с тарелок 19, расположенных ниже, в декантатор

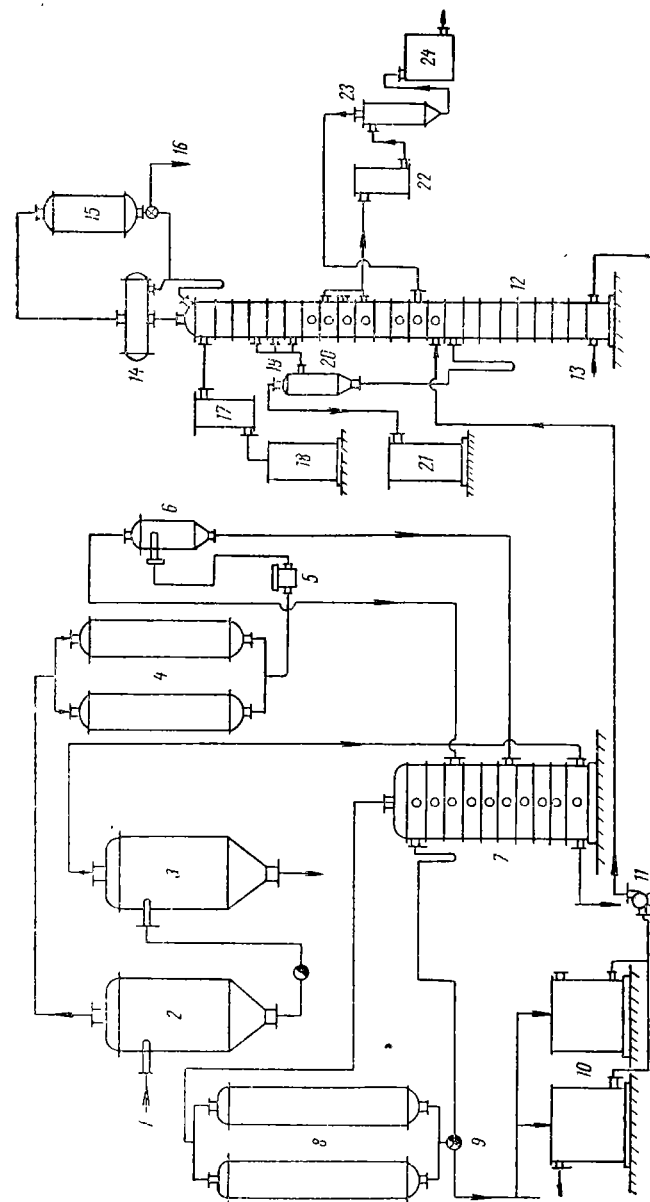


Рис. 86. Схема получения фурфурол-сырца из решоферных конденсатов гидролизных заводов.

1 — гидролизат; 2, 3, 6 — испарители; 4 и 8 — решоферы; 5 — конденсатоотводчик; 7 — десорбционная колонна; 9 — делительный кран; 10 — приемники; 11 — насос; 12 — фурфурольная колонна; 13 — подача острого пара; 14 — дефлегматор; 15 — выходной конденсатор; 16 — труба; 17 — холодильник; 18 — сборник метанола; 19 — тарелки; 20 и 23 — декантаторы; 21 — сборник сырого скипидара; 24 — сборник

20, куда одновременно поступает вода для разбавления смеси и выделения скипидара, который всплывает и по трубе отводится в сборник 21 сырого скипидара. Разбавленная жидкость снизу декантатора возвращается в колонну. Фурфурольный конденсат отбирается еще ниже через холодильник 22 и декантатор 23. Из него сырой фурфурол стекает в сборник 24, откуда периодически или непрерывно направляется в описанную выше вакуум-перегонную установку для обезвоживания. Исчерпывание фурфурола из конденсата в колонне производится острым паром — 13.

На гидролизно-спиртовых заводах образуется небольшое количество фурфурола, и выработка его на заводе средней мощности обычно не превышает 150—300 т в год. Между тем потребность нашей страны в фурфуроле измеряется десятками тысяч тонн в год, поэтому этот путь не может быть основным для обеспечения промышленности фурфуrolом.

Многотоннажное производство фурфурола основывается на переработке больших количеств богатого пентозанами и дешевого растительного сырья, к которому в первую очередь относятся: кукурузная кочержка (35—40% пентозанов), хлопковая шелуха (21—24% пентозанов), подсолнечная лузга (23—26% пентозанов) и лиственная древесина (20—29% пентозанов). Растительное сырье измельчают, смачивают разбавленными кислотами и нагревают острым паром до температуры 140—180°. В результате такой обработки пентозаны гидролизуются до пентоз, которые затем дегидратируются до фурфурола. Последний отгоняется с водяным паром и выделяется в чистом виде по описанной выше схеме. Твердый остаток растительного сырья, состоящий из лигнина и большой части целлюлозы (целлолигнин), подвергается гидролизу разбавленной серной кислотой, а образующийся гидролизат, состоящий главным образом из глюкозы, может быть использован, например, для производства кормовых дрожжей. Целлолигнин может быть использован также в виде сырья для производства волокнистых плит, древесного угля, активного угля, глюкозы или как топливо.

Практически изложенный выше принцип получения фурфурола из различных видов богатого пентозанами растительного сырья вылился в несколько различных технологических процессов.

Ниже мы более подробно рассмотрим некоторые из них.

На рис. 87 представлена схема технологического процесса непрерывного получения фурфурола без применения минеральной кислоты (способ Ског-Сево). Этот способ заключается в нагревании измельченного растительного сырья перегретым паром под давлением 12 атм до температуры 180—190°. В этих условиях содержащаяся в растительном сырье в связанном виде уксусная кислота отщепляется в количестве от 2 до 6% от абсолютно сухого сырья и, создавая необходимую кислотность среды, способствует гидролизу пентозанов с последующей дегидрата-

цией пентоз и образованием фурфурола. По этому методу из 1 т абсолютно сухой дубовой древесины (одубина) получается около 60 кг товарного фурфурола.

Растительное сырье обрабатывают острым паром в гидролизере непрерывного действия. Он имеет форму вертикального, слегка расширяющегося книзу цилиндра 1, в верхнюю крышку

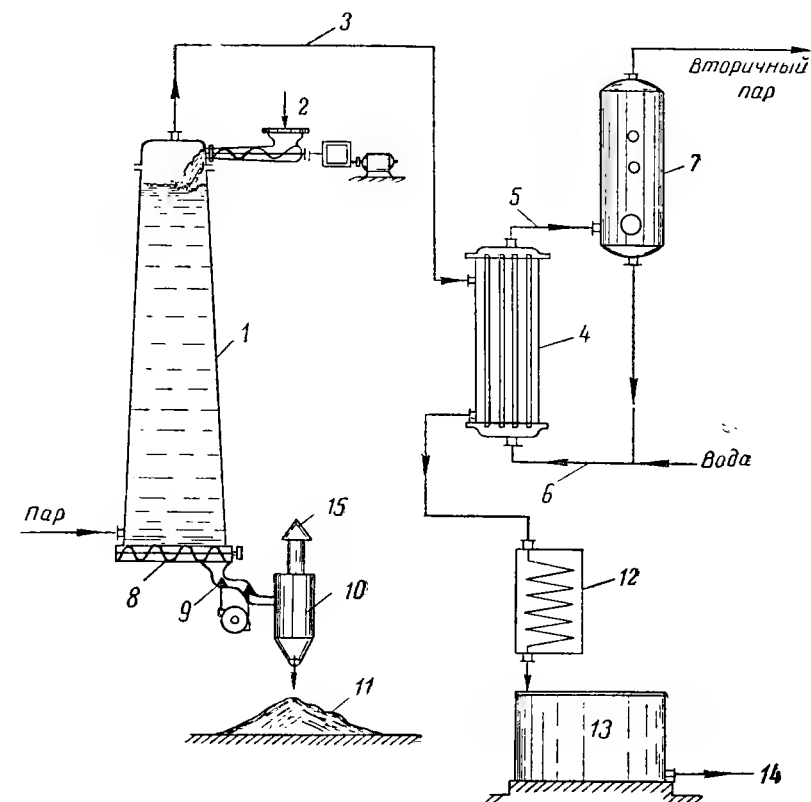


Рис. 87. Схема аппарата для непрерывного получения фурфурола:

1 — цилиндр; 2 — питатель; 3, 5, 6, 14, 15 — трубы; 4 — кипятильник; 7 — сепаратор; 8 — сборный шнек; 9 — клапан; 10 и 11 — циклоны; 12 — холодильник; 13 — сборник

которого вмонтирован питатель 2, представляющий собой конический шнек. При помощи питателя в верхнюю часть гидролизера непрерывно подается измельченное растительное сырье. Питатель создает необходимую плотность сырья в месте поступления его в гидролизер, поддерживая в последнем давление около 12 атм.

В нижней части гидролизера установлен сборный шнек 8 и клапан 9 для непрерывной выгрузки целлолигнина. В результате снижения давления целлолигнин вместе с образовавшимся

паром выбрасывается в циклон 10, где пар отделяется от твердых частиц и выводится по трубе 15 в атмосферу, а осевший на дно циклона целлолигнин выгружается под циклон 11.

Перегретый пар с температурой 250°, под давлением 12 *ати* подается в гидролизер снизу, проходит снизу вверх через толщу сырья, насыщаясь образующимся фурфуролом и выводится вместе с ним через верхнюю часть гидролизера по трубе 3. Скорость перемещения сырья в гидролизере рассчитана на время пребывания его в реакционном пространстве — около 60 мин.

Установка этого типа, изготовляемая фирмой «Дефибратор» (Швеция), работает непрерывно.

Пар, выходящий из гидролизера по трубе 3, поступает¹ в кипятыльник 4, где через стенки трубок нагревает воду, которая, вскипая, образует пар, выходящий по трубе 5 в сепаратор 7. В нем вследствие снижения скорости пара выделяются и оседают увлеченные капли жидкой воды, которая по трубе 6 снова возвращается в кипятыльник 4. Испарившаяся в кипятыльнике 4 вода непрерывно восполняется свежей умягченной водой.

Образовавшийся пар под давлением около 2 *ати* из сепаратора 7 поступает обычно на питание колонны для укрепления и очистки фурфурола. Избыток этого пара может быть использован и для других производственных нужд. Фурфурольный пар, отдающий тепло воде, конденсируется в межтрубном пространстве кипятыльника 4, проходит через дополнительный холодильник 12 и собирается в промежуточном сборнике 13. Из последнего фурфурольный конденсат, содержащий 2,5—3,5% фурфурола и около 1,5% уксусной кислоты, по трубе 14 непрерывно подается в описанную выше колонну (см. рис. 84) для укрепления и очистки.

В этом методе работы применяется гидролизер непрерывного действия, изготовляемый из кислотоупорной стали толщиной 12 мм. Высота гидролизера около 7,5 м, диаметр в верхней части 1,4 и нижней 1,6 м. Общий объем около 12 м³. Общая мощность электродвигателей, приводящих в движение механизмы гидролизера, 60 *квт*.

На старых фурфурольных заводах, работающих по описанному выше методу, вместо гидролизеров непрерывного действия установлены обычные вертикальные гидролизеры периодического действия, описанные в разделе, посвященном производству этилового спирта (стр. 321).

При этом методе работы выход фурфурола обычно составляет около 30% от теоретически возможного. Низкий выход фурфурола по этому методу является основным его недостатком.

Значительно выше выход фурфурола, составляющий 50—60% от теоретически возможного, получается при применении мето-

¹ На трубе 3 часто устанавливают циклон — для улавливания увлеченных паром твердых частиц.

дов, основанных на обработке паром растительного сырья, предварительно смоченного разбавленной серной кислотой.

В настоящее время применяется несколько вариантов этого способа. По одному из вариантов измельченное растительное сырье вначале подается в горизонтальный лоток, снабженный шнеком для перемещения сырья. Сверху, вдоль лотка, установлен ряд форсунок, через которые поступает разбавленная серная кислота (8—10%) для смачивания сырья. Расход кислоты составляет около 3% от веса сырья с 20%-ной влажностью.

Смоченное кислотой сырье периодически загружается через горловину в вертикальный гидролизер, устройство которого можно видеть на рис. 88. Такой гидролизер представляет собой вер-

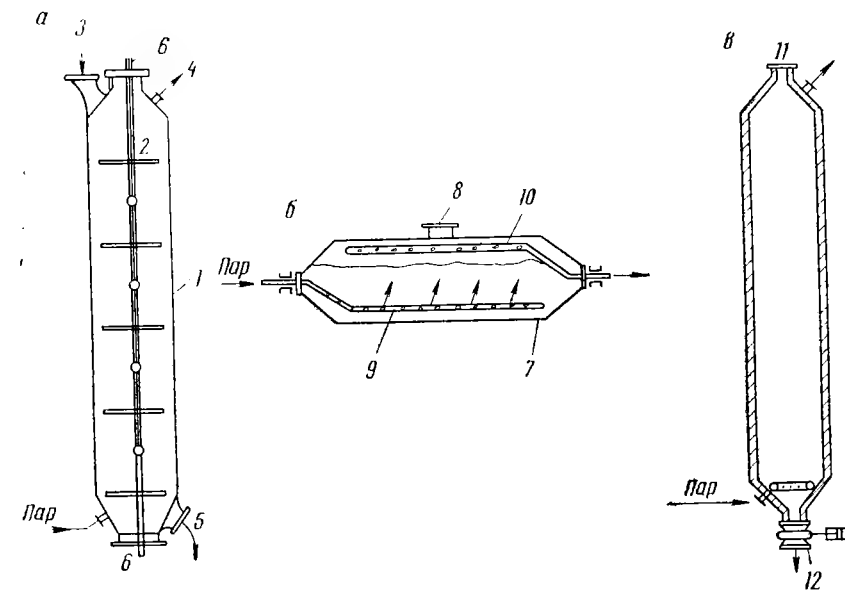


Рис. 88. Типы аппаратов для получения фурфурола периодическим методом: а — вертикальный аппарат с мешалкой; б — горизонтальный вращающийся аппарат; в — вертикальный аппарат без мешалки; 1 — цилиндр; 2 — вал с лопастями; 3 — загрузочная горловина; 4 — штуцер для отвода паров фурфурола; 5 — нижний лаз для загрузки целлолигина; 6 — подшипники; 7 — гидролизер; 8 — загрузочное и разгрузочное отверстие; 9 — перфорированная труба для подачи пара в аппарат; 10 — перфорированная труба для отвода паров из аппарата; 11 — верхняя загрузочная горловина; 12 — нижняя разгрузочная горловина

тикальный стальной цилиндр 1, оборудуемый иногда обогревающей рубашкой и вертикальным вращающимся валом 2, опирающимся на подшипники 6.

Целлолигнин по окончании реакции выгружают через лаз 5. Пар, нагретый до температуры 220—240°, с давлением 8—10 *ати* поступает в нижнюю часть гидролизера и проходит через сырье снизу вверх, насыщаясь парами фурфурола. Пары выходят из гидролизера через штуцер 4, а далее перерабатываются по

схемам, близким к описанным выше. Для равномерной обработки паром сырье непрерывно перемешивается в гидролизере вертикальной мешалкой. Благодаря этому целлолигнин не слеживается и легко выгружается в виде сухого остатка, когда открывается нижний лаз 5.

По другому варианту, получившему распространение за пределами СССР, фурфурол получают в горизонтальном сигаровидном или шаровом вращающемся гидролизере 7 (рис. 88, б). Аппараты такого типа обычно покрыты внутри слоем кислотоупорных керамических или угольных плиток. Загружают сырье и подают определенное количество разбавленной серной кислоты через боковое отверстие 8. Через это же отверстие выгружают целлолигнин по окончании варки. На 1 т сухого сырья подается 0,3—0,4 м³ серной кислоты с концентрацией около 7—8%. После загрузки и смачивания сырья отверстие закрывается и гидролизер приводят во вращение. Одновременно в гидролизер через левую полую ось и перфорированную трубу 9 подают острый пар, который, нагревая содержимое гидролизера, проходит через него снизу вверх, насыщается фурфуролом и выходит по трубе 10 через правую полую ось из гидролизера, поступая на установку для выделения фурфурола.

В ряде случаев на фурфурольных заводах, работающих по этому методу, для упрощения процесса устанавливают вертикальные неподвижные гидролизеры (рис. 88, в), покрытые внутри кислотоупорным слоем и не имеющие приспособлений для перемешивания сырья. Сырье в такие гидролизеры загружают через верхнюю загрузочную горловину 11, а целлолигнин или выгружается через нижнюю горловину 12, или здесь же подвергается перколяционному гидролизу для превращения целлюлозы в глюкозу, после чего лигнин удаляется из аппарата через нижнюю горловину 12. Делаются попытки осуществить в таких аппаратах непрерывный процесс путем установки на верхней горловине питателя для сырья, а на нижней — выгрузителя остатка.

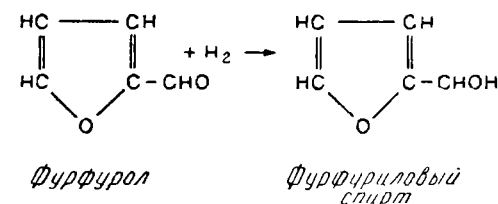
При получении фурфурола прямым методом на 1 т его расходуется 15—25 т пара и от 200 до 500 кг концентрированной серной кислоты. Выход фурфурола в этом случае зависит от содержания пентозанов в исходном растительном сырье, а также принятого режима работы и колеблется от 7—8% (хлопковая шелуха, подсолнечная лузга) до 10—12% (кукурузная кочерыжка), составляя 50—60% от теоретически возможного выхода.

В ряде случаев при прямом методе получения фурфурола из богатого пентозанами растительного сырья вместо серной кислоты применяют кислые или нейтральные соли (суперфосфат, алюминиевые квасцы и т. д.).

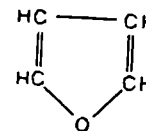
Получаемый описанным выше способом фурфурол используется для различных целей. Так, в нефтяной промышленности фурфурол применяют в качестве селективного растворителя для очистки смазочных масел. Для этой цели неочищенное масло

нагревают с фурфуролом до температуры, при которой они взаимно растворяются. При охлаждении такого раствора до температуры ниже критической оба компонента снова расслаиваются, причем выделяющийся фурфурольный раствор содержит все посторонние примеси масла. После отгонки от этих примесей фурфурол снова используется для очистки новых порций масла.

Основным потребителем фурфурола является химическая промышленность, где он используется как сырье для получения различных производных, находящих широкое применение в различных синтезах. Например, путем гидрирования водородом под давлением и при повышенных температурах в присутствии никелевого катализатора фурфурол превращается в фурфуриловый спирт,



идущий для получения различных смол. При нагревании фурфурола с окисью кальция или катализатором из хромитов марганца, железа и цинка получается фуран,



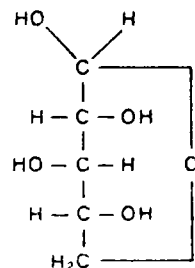
используемый для различных синтезов и как растворитель.

При окислении фурфурола кислородом воздуха получают маленовый ангидрид, а при гидрировании фурфурола и фурана с различными катализаторами получают тетрагидрофуран, тетрагидрофурфуриловый спирт и ряд других продуктов. В ряде стран фурфурол используется как исходное сырье для производства нейлона.

Заслуживают внимания также продукты конденсации фурфурола с ацетоном или фенолом и формальдегидом, а именно: различные смолы, используемые в промышленности пластических масс. Производные фурфурола используются также в медицине, сельском хозяйстве, на строительстве и во многих других областях.

ПОЛУЧЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КСИЛОЗЫ

Ксилоза является главной составной частью пентозанов, входящих в состав одревесневших клеточных стенок различных растительных тканей. Она представляет собой моносахарид следующего строения:



α - ксилониданоза

Из водных растворов она выделяется в виде кристаллов с температурой плавления в пределах 145—148°. Сладость ксилозы составляет примерно 50% сладости сахарозы. Организмом человека она практически не усваивается. Эта особенность позволяет использовать ее в качестве сладкого вещества для больных диабетом. Организм травоядных животных усваивает ксилозу полностью. Она восстанавливает Фелингову жидкость приблизительно в такой же степени, как и глюкоза. Благодаря этому для количественного определения ксилозы в водных растворах обычно применяют методы восстановления меди, используемые при анализах глюкозных растворов.

Промышленное использование ксилозы основано на способности ее давать ряд ценных производных. Так, при восстановлении ксилозы водородом получается пятиатомный спирт ксилит, используемый наравне с глицерином для пластификации и регулирования влажности продукции в производстве некоторых сортов бумаги, целлофана, линолеума, тканей, табачных изделий, а также для синтеза ксилитана, сложных и простых эфиров, алкидных смол (ксифталей), поверхностноактивных веществ, пластификаторов и т. д.

При окислении ксилозы азотной кислотой образуется двухосновная ксилотриоксиглутаровая кислота, используемая в пищевой промышленности наравне с лимонной кислотой, а также в качестве комплексообразователя при производстве редких металлов и т. д.

Ксилозу для получения указанных выше производных восстанавливают и окисляют в водном растворе, поэтому выделять

кристаллическую ксилозу в качестве промежуточного продукта нет необходимости. Для указанных выше производств обычно используется водный раствор ксилозы, получаемый путем гидролиза пентозанов растительной ткани с последующей очисткой пентозного гидролизата от примесей. Пентозные гидролизаты должны содержать минимальное количество примесей: белков, пектиновых веществ, декстринов, дубильных веществ, кислот, зольных веществ и т. д. К посторонним примесям к ксилозе условно могут быть отнесены также и другие моносахариды, образующиеся при гидролизе гемицеллюлоз растительных тканей. Условными эти примеси можно назвать потому, что при восстановлении ксилозы они вместе с ней превращаются в многоатомные спирты (арабит, сорбит, дульцит), которые могут быть использованы для последующей переработки вместе с ксилитом без заметного ухудшения качества последнего.

При производстве триоксиглутаровой кислоты эти примеси, наоборот, являются вредными, так как расходуют на себя часть окислителя и образуют при этом продукты, являющиеся отходом основного производства. При получении кристаллической ксилозы эти примеси мешают ее кристаллизации, уменьшают выход продукта, следовательно, также являются вредной примесью.

К вредным примесям необходимо отнести и органические кислоты, образующиеся при гидролизе гемицеллюлоз. Это — уксусная кислота, уронные кислоты и, особенно, ксибиуроновые кислоты. При производстве ксилита эти кислоты должны быть удалены перед гидрированием пентозных гидролизатов. Чем больше кислот, тем дороже обходится очистка гидролизатов.

Перечисленные примеси в исходном растительном сырье содержатся в различном количестве, поэтому для получения ксилита желательно применять такие виды растительного сырья, которые, помимо высокого содержания ксилозы, содержали бы минимальное количество связанных органических кислот, а для производства триоксиглутаровой кислоты — также и других моносахаридов. В табл. 37 приведен состав продуктов гидролиза гемицеллюлоз из различных растительных тканей.

Из таблицы видно, что наиболее богаты ксилозой редуцирующие вещества, получаемые гидролизом гемицеллюлоз овсяной шелухи, кукурузной кочерыжки и хлопковой шелухи. Несколько меньше содержится ксилозы в гемицеллюлозных гидролизатах подсолнечной лузги и дубовой древесины (одубины). Эти же гидролизаты содержат наибольшее количество органических кислот.

Как указывалось выше, к посторонним примесям в гидролизатах гемицеллюлоз относятся и зольные вещества, белки, дубильные вещества, пектины и т. д. Чтобы эти вещества не попали в гемицеллюлозный гидролизат, растительное сырье перед гидролизом очищают или облагораживают, т. е. последовательно обрабатывают измельченное сырье горячей водой и разбавленной

Таблица 37

Продукты гидролиза гемицеллюлоз

Наименование сырья	Выход редуцирующих веществ в % от веса сухого сырья	Содержание в гидролизате в кг на 100 кг гемицеллюлозных редуцирующих веществ					
		уксусной кислоты	уриновых кислот	кислоты	арабинозы	галактозы	глюкозы
Кукурузная кочерыжка . .	42	9,5	11,0	72,0	7,0	3,0	7,0
Хлопковая шелуха . . .	26	13,5	15,0	75,0	5,0	2,0	3,0
Подсолнечная лузга . .	23	13,7	29,0	56,0	9,5	3,5	2,1
Тростник	23	10,0	16,0	61,0	10,0	4,0	4,0
Овсяная шелуха	38	6,4	12,0	76,0	7,0	3,0	2,0
Дубовая древесина (одубина)	20	16,0	18,0	67,0	4,0	6,0	5,0

серной кислотой в условиях, исключающих заметный гидролиз полисахаридов гемицеллюлоз. Обработка горячей водой позволяет удалить из растительного сырья значительную часть азотистых веществ, дубильные и пектиновые вещества, часть жиров и красящих веществ. Обработывая разбавленной серной кислотой, удаляют большую часть зольных веществ. Однако даже после предварительного облагораживания растительного сырья при последующем гидролизе гемицеллюлоз, кроме полисахаридов, в раствор переходит ряд примесей, к которым относятся органические кислоты, лигнинные коллоиды и часть зольных элементов. Эти примеси являются вредными. Для определения количества их применяется показатель доброкачественности гемицеллюлозного гидролизата:

$$D = \frac{\text{содержание моносахаридов} \cdot 100}{\text{общее содержание сухих веществ}}$$

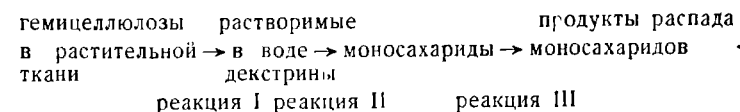
При хорошей предварительной очистке растительного сырья доброкачественность гемицеллюлозного гидролизата (после удаления серной кислоты) обычно составляет около 80, т. е. на каждые 100 кг сухих веществ гидролизата в нем содержится только 80 кг моносахаридов. Поскольку химической переработке подвергаются пентозные гидролизаты с доброкачественностью не ниже 90—95, то органические вещества гидролизата должны быть подвергнуты дополнительной очистке от посторонних примесей.

Схема технологического процесса получения чистых ксилонных сиропов, пригодных для последующей химической переработки, представлена на рис. 89. По этой схеме богатое пентозами растительное сырье со склада (через бункер) подается в гидролизатор 1 емкостью около 35 м³. Изображенный на

рис. 89 гидролизатор периодического действия представляет собой вертикальный стальной цилиндр с верхним и нижним конусами, переходящими в горловины. Внутренняя поверхность гидролизатора покрыта кислотоупорными плитками. В нижнем конусе устроен фильтр для отбора жидкости.

После заполнения гидролизатора сырьем верхняя крышка закрывается и в него подается горячая вода с температурой 100—120°. Вода растворяет примеси, после чего водный экстракт по трубе 2 направляется в приемники для последующей переработки или сбрасывается в канализацию. При этой обработке, в зависимости от состава исходного сырья, в раствор переходит от 4—5 до 10% сухих веществ. После водной обработки сырье отмывают от остатков экстрактивных веществ и заливают 0,3%-ной серной кислотой при 50—60°. Это необходимо для удаления зольных веществ, не растворяющихся при водной обработке растительного сырья.

После кислотной обработки растительное сырье опять промывают для удаления растворившихся зольных элементов, затем подвергают легкому гидролизу для превращения полисахаридов гемицеллюлоз в соответствующие моносахариды (табл. 37). Эту операцию производят в гидролизаторе 3. Для этой цели облагороженное растительное сырье заливают разбавленной серной кислотой (например, 2%) и нагревают острым паром до температуры 100—120°. При этом протекает гидролиз гемицеллюлоз по следующей схеме:



Наиболее быстро протекает реакция I, в процессе которой в водный раствор переходят крупные обломки макромолекул гемицеллюлоз. Последние в результате реакции II, протекающей несколько медленнее, постепенно превращаются в соответствующие моносахариды, которые с течением времени в результате реакции III распадаются, образуя фурфурол и другие продукты разрушения. В соответствии с этой схемой для получения моносахаридов из гемицеллюлоз растительной ткани необходимо не только получить растворимые декстрины, но и полностью их прогидролизовать до моносахаридов. Так как в этих условиях начинает оказывать влияние вредная реакция III, процесс гидролиза гемицеллюлоз ведут так, чтобы не допустить заметного развития этой реакции. Для этого гидролиз останавливают на стадии, когда реакция I протекает полностью, а реакция II проходит не до конца. В таком состоянии гемицеллюлозный гидролизат отбирают из гидролизатора 3 (см. рис. 89) через испаритель 5 в приемник 7. Образующиеся в испарителе 5 водяные пары конденсируются в решоферах 6, где они нагревают воду, поступающую

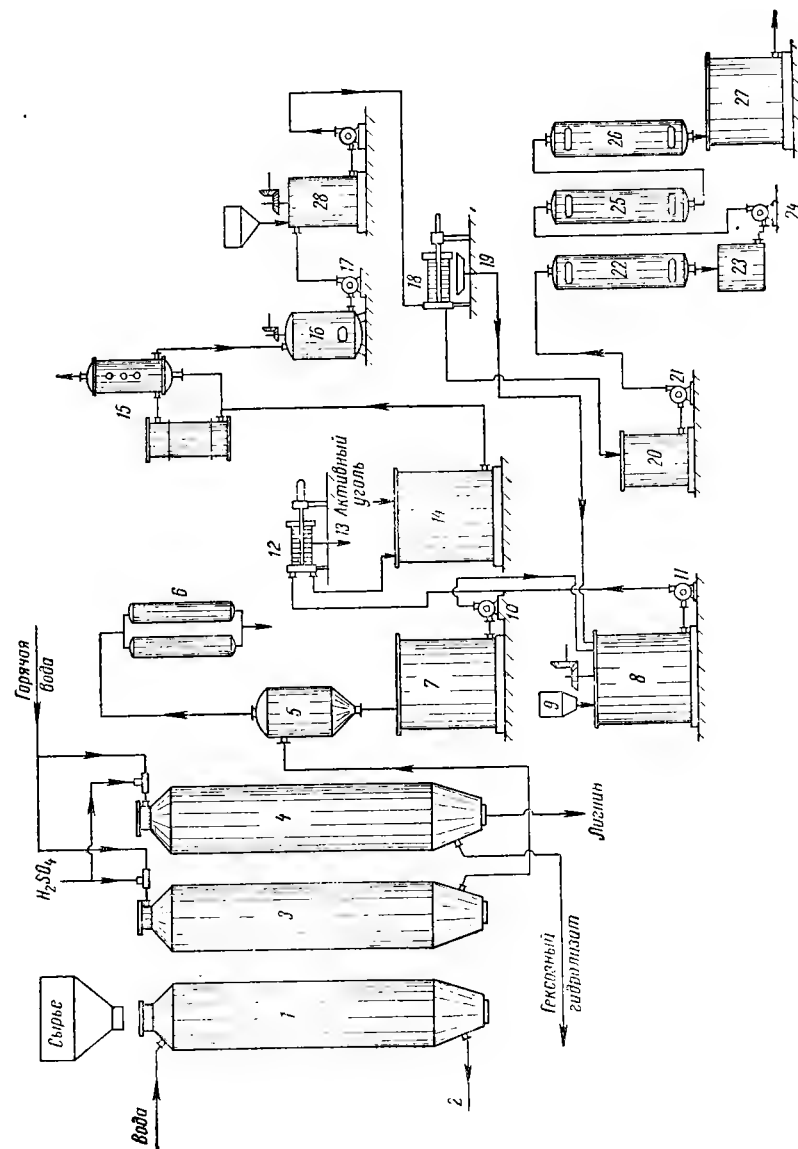


Рис. 89. Схема получения пентозных сиропов из богатого пентозанами растительного сырья:

1, 3, 4 — гидролиз-аппараты; 2 — труба; 5 — испаритель; 6 — насосы; 7, 14, 16, 20, 23, 24, 26 — приемники и сборники; 8 — нейтрализатор; 9 — мерник; 10, 11, 17, 21, 24 — насосы; 12, 18 — фильтр-прессы; 13 — осадок; 15 — вакуум-выпарной аппарат; 19 — лоток; 22, 25, 26 — ионитовые колонки

на гидролиз. Остатки гемицеллюлозного гидролизата вытесняются водой из гидролизатора в приемник 7. Чтобы промывная вода меньше разбавляла гидролизат, применяют разбавленную промывную воду от предыдущей варки. В каждом гидролизаторе (1, 3, 4) описанный процесс последовательно повторяется.

Кислый гемицеллюлозный гидролизат выдерживают 6—10 часов в приемнике 7 при температуре около 100° для превращения всех растворенных декстринов в соответствующие моносахариды. Этот процесс в производственных условиях называется инверсией, а приемник 7, в котором протекает последняя стадия гидролиза, инвертором. Подготовленный таким образом гемицеллюлозный или пентозный гидролизат, содержащий около 5% редуцирующих веществ и свободную серную кислоту, насосом 10 перекачивают в нейтрализатор 8, куда одновременно из мерника 9 поступает известковое молоко, содержащее в 1 л около 100—150 г CaO. Количество извести должно быть таким, чтобы нейтрализовать всю свободную серную кислоту. В результате конечная кислотность нейтрализованного гидролизата должна быть около $pH=2,8\div3,0$. В связи с этим условием необходимо удалять из гидролизата всю серную кислоту в виде мало растворимого гипса, но оставлять свободной летучую уксусную кислоту, которую при дальнейшем упаривании гидролизата можно отогнать.

Нежелательна также нейтрализация нелетучих урсонных кислот, соли которых при дальнейшей очистке гидролизата удалять труднее. Кроме того, слабокислая среда предохраняет пентозные сахара от разложения при упаривании гидролизатов.

Одновременно с известковым молоком в нейтрализатор 8 из лотка 19 поступает отработанный активированный уголь. При соприкосновении со свежим гемицеллюлозным гидролизатом активированный уголь поглощает дополнительное количество примесей, повышая его качество. По окончании нейтрализации, протекающей при $85-90^{\circ}$, суспензия насосом 11 перекачивается в фильтр-пресс 12, где отделяется выпавший гипс, отработанный активированный уголь и часть органических коллоидов, выделившихся из раствора при изменении его кислотности. Отфильтрованный осадок 13 сбрасывается в отвал. Фильтрат из фильтр-пресса поступает в промежуточный сборник 14, снабженный мешалкой. Туда же подают 5% от сахаров свежего активированного угля, который поглощает часть посторонних примесей из гидролизата. Суспензия угля из сборника при помощи вакуума засасывается в батарею вакуум-выпарных аппаратов 15, где упаривается до содержания в растворе около 40% моносахаридов. При упаривании гидролизата содержащийся в нем гипс выпадает на стенках нагревательных элементов выпарных аппаратов, что вызывает необходимость их периодической чистки. Для уменьшения гипсации выпарных аппаратов в гидролизат перед выпаркой вводят небольшое количество мелких кристаллов гипса, кото-

рые, образуя центры кристаллизации его в растворе, уменьшают количество гипса, оседающего на стенках нагревательных элементов. Упаривание гидролизата в присутствии активированного угля способствует более полному удалению из него посторонних веществ. Упаренный гидролизат собирается в вакуум-сборнике 16, откуда насосом 17 перекачивается в смесительный бачок 28, куда добавляется 1—2% активированного угля, после чего раствор поступает на второй фильтр-пресс 18, где полученный сироп отделяется от взвешенных частиц угля. Отфильтрованный осадок угля из лотка 19, как уже говорилось выше, передается в нейтрализатор 8, где он вторично используется для осветления гидролизата. Осветленный пентозный сироп с доброкачественностью 85—87 единиц собирается в промежуточном сборнике 20, откуда насосом 21 перекачивается на очистительную ионообменную установку. На этой установке с помощью ионообменных смол из пентозного сиропа удаляются свободные органические кислоты и соли.

Ионообменные смолы представляют собой нерастворимые в воде высокополимерные органические вещества, содержащие большое количество активных групп, способных связывать катионы или анионы. Ионообменные смолы, связывающие катионы, называются катионитами, а связывающие анионы — анионитами. На рис. 90 изображено расположение активных групп в ионообменных смолах.

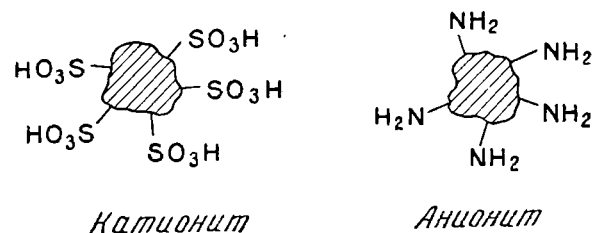


Рис. 90. Строение зерен ионообменных смол — катионита и анионита

При соприкосновении с водным раствором кислот аниониты своими аминогруппами, имеющими щелочную реакцию, связывают свободные кислоты и таким образом извлекают их из раствора. После того как анионит будет насыщен кислотными радикалами, его заменяют свежим, а отработанный поступает на регенерацию, состоящую в том, что анионит, насыщенный кислотными радикалами, обрабатывают водным раствором соды или едкого натра. В этих условиях связанные ионитом органические или минеральные кислоты переходят в водный раствор в виде натриевых солей. Благодаря этому анионит восстанавливает свою способность поглощать анионы из раствора.

Аналогичным образом действует и катионит: при наличии в растворе солей, он отнимает у них катионы, связывая их своими кислыми сульфогруппами. В растворе накапливается свободная кислота. Отсюда следует, что раствор, содержащий соли, для очистки должен быть обработан вначале катионитом для удаления катионов, а затем анионитом для удаления освободившихся анионов. Пентозные сиропы в качестве примесей содержат свободные органические кислоты и различные соли. Для очистки такого раствора обычно применяется трехкратная обработка ионитами: вначале анионитом для удаления свободных кислот, затем катионитом для удаления катионов и снова анионитом для удаления освободившихся из солей анионов.

Этот процесс осуществляется путем пропускания пентозного сиропа (см. рис. 89) из сборника 20 через анионитовую колонку 22 в сборник 23. Освобожденный от свободных кислот сироп насосом 24 перекачивается в две последовательно установленные колонки, из которых колонка 25 заполнена катионитовой смолой, а колонка 26 — анионитовой смолой. Очищенный от кислот и солей пентозный сироп собирается в сборнике 27, откуда направляется на последующую переработку. Доброкачественность такого сиропа обычно составляет 95—97%.

В таком виде пентозный сироп, богатый ксилозой, можно использовать для получения кристаллической ксилозы или продуктов ее химической переработки.

Для получения кристаллической ксилозы очищенный пентозный сироп (после ионообмена) подвергается дополнительному сгущению в вакуум-выпарных аппаратах при температуре 35—40° до содержания сухих веществ 70—75%. Густая пентозная патока медленно охлаждается в горизонтальных барабанах, снабженных мешалками. Для ускорения кристаллизации к охлаждаемому сиропу прибавляют кристаллическую ксилозу. По окончании кристаллизации густую массу (ульфель) загружают в центрифуги, где кристаллы ксилозы отделяются от маточника. Кристаллы ксилозы очищают окончательно в тех же центрифугах, промывая их небольшим количеством холодной воды. Промытые кристаллы ксилозы высушивают в токе сухого горячего воздуха и упаковывают в бумажные мешки.

Маточник после повторного выделения ксилозы используется для получения фурфурола, кормовых дрожжей или других продуктов.

Пентозный сироп, предназначенный для получения ксилита, или смеси многоатомных спиртов, перерабатывают по схеме, приведенной на рис. 91.

Из сборника 1 пентозный сироп насосом 2 подается в смеситель 13, куда одновременно из сборника 16 через насос 17 поступает водный раствор щелочи, повышающий pH сиропа с 5,5—6 до 7—8. Это необходимо потому, что в слабо щелочной среде моносахариды восстанавливаются до многоатомных спиртов зна-

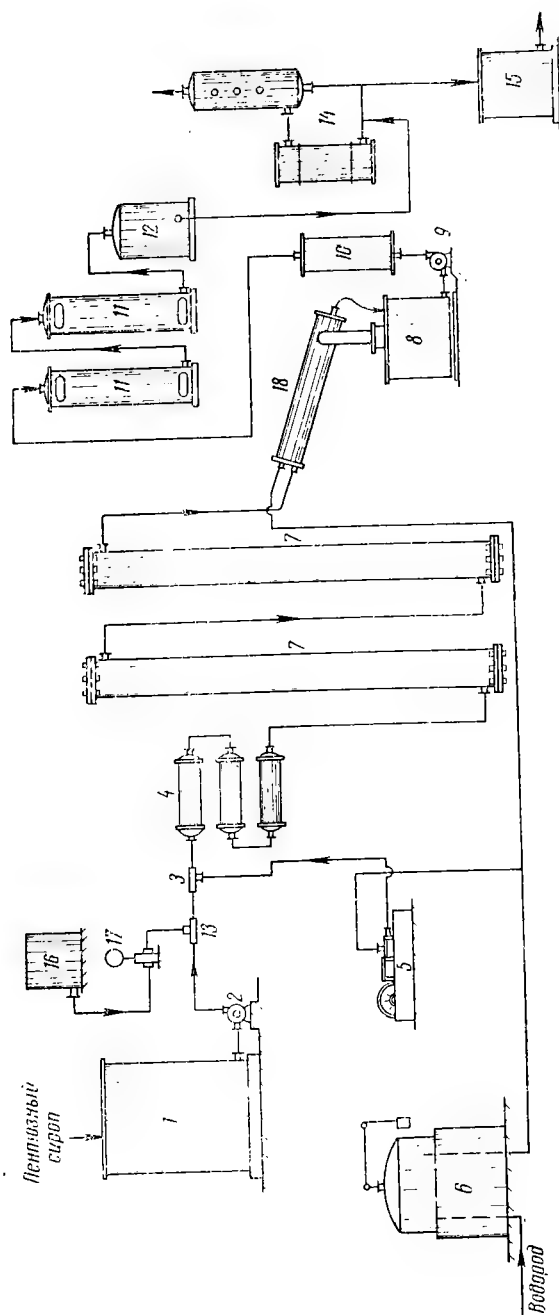
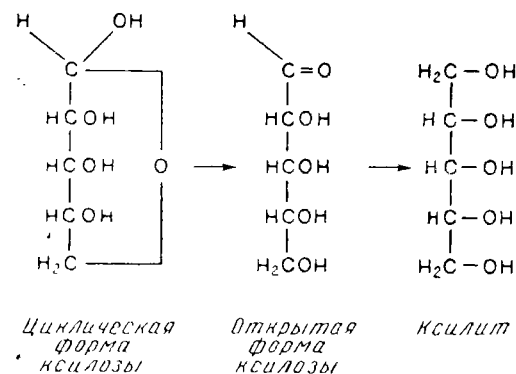


Рис. 91. Схема получения ксилита из пентозных сиропов:

1, 8, 12, 15, 16 — сборники; 2, 9, 17 — насосы; 3, 13 — смесители; 4 — подогреватель; 5 — компрессор; 6 — газгольдер; 7 — реакторы для гидрирования; 10 — холодильник; 11 — ионитовые фильтры; 14 — вакуум-выпарной аппарат; 18 — сепаратор

чительно быстрее, вследствие того, что переходят из циклической формы в открытую. Например



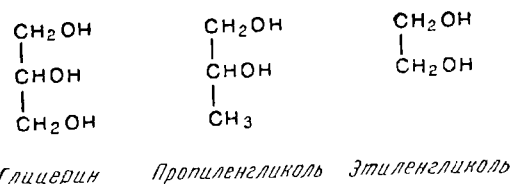
Подщелоченный пентозный сироп с концентрацией сухих веществ около 15—20% поступает в смеситель 3 (рис. 91), где смешивается с газообразным водородом в соотношении 1:7, после чего нагревается до 120—125° в трубчатом подогревателе 4. Горячая газожидкостная смесь подается под давлением 60—100 атм в батарею реакторов 7, заполненных скелетным никелевым катализатором. Его получают сплавлением никеля и алюминия в определенных соотношениях с добавкой небольших количеств других металлов. Полученный сплав разбивают на небольшие куски, загружают в реакторы и там обрабатывают водным раствором едкого натра для растворения алюминия. При прохождении газожидкостной смеси через реакторы содержащиеся в ней моносахариды восстанавливаются до соответствующих многоатомных спиртов.

Водород, необходимый для восстановления моносахаридов, получают из воды на специальных электролизерных установках. Возникающий одновременно кислород является побочным продуктом производства. Водород из электролизеров поступает в газгольдер 6 и далее в компрессор высокого давления, где он сжимается до 100 атм, после чего направляется в смеситель 3. По окончании восстановления реакционная смесь с непрореагировавшим водородом поступает в сепаратор 18, где водород отделяется от жидкости и возвращается в компрессор или газгольдер, откуда его снова используют для восстановления.

Полученный водный раствор многоатомных спиртов из сборника 8 насосом 9 перекачивается через холодильник 10 в батарею катионитовых ионообменников для удаления катиона натрия, введенного в начале процесса при подщелачивании пентозного сиропа. Очищенный раствор ксилита собирается в промежуточном сборнике 12, откуда засасывается в вакуум-выпарной аппарат 14, где упаривается до густоты сиропа. В таком виде техни-

ческий ксилит с примесью других многоатомных спиртов (арабит, дульцит и сорбит) используется в промышленности. Доброкачественность такого продукта достигает 97—99 единиц. Иногда ксилит выпускается в твердом кристаллическом виде. В этом случае сироп сильно упаривается, а затем кристаллизуется при медленном охлаждении, а выпавшие кристаллы ксилита отделяют на центрифугах.

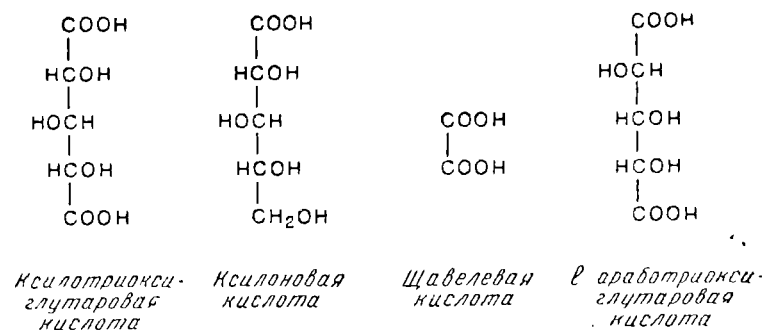
Если восстановление моносахаридов вести в более жестких условиях, протекает их частичный гидрогенолиз с образованием глицерина, пропиленгликоля и этиленгликоля:



В настоящее время разрабатывается технология получения этих продуктов из гемицеллюлозных моносахаридов.

По описанной выше технологии восстановлению до гекситов могут быть подвергнуты также гексозные моносахариды (глюкоза, манноза), получаемые в качестве побочного продукта при производстве кристаллической глюкозы из растительных гидролизатов (маточник глюкозного производства или моносахариды из гемицеллюлоз хвойных пород).

Пентозные сахара с целью получения триоксиглутаровой кислоты обычно окисляют концентрированной азотной кислотой. По этой реакции содержащаяся в пентозных сиропах α -ксилоза окисляется и образуются ксилотриоксиглутаровая и отчасти ксилоновая и щавелевая кислоты:



Присутствующая в относительно небольших количествах в пентозных сиропах арабиноза в этих же условиях образует аработриоксиглутаровую кислоту.

Из этих веществ практическое значение имеет пока только ксилотриоксиглутаровая кислота и отчасти (как побочный продукт) щавелевая кислота. Ксилоновая кислота практического значения не имеет и поэтому в качестве товарного продукта не выделяется. То же относится и к *l*-аработриоксиглутаровой кислоте.

Поскольку ксилоновая кислота является промежуточным продуктом окисления ксилозы, наиболее рационально окислять ее дальше до ксилотриоксиглутаровой кислоты. Но эта реакция протекает с трудом вследствие легкого перехода ксилоновой кислоты в устойчивый к окислению ее γ -лактон. Поэтому ксилоновую кислоту рекомендуется вначале превратить в ее соль, а затем подвергнуть соль окислению до ксилотриоксиглутаровой кислоты.

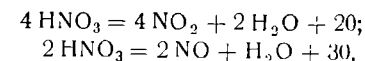
Ксилотриоксиглутаровая кислота представляет собой двучленную кислоту с молекулярным весом 180. Она образует безводные мелкие ромбовидные пластинчатые кристаллы, легко растворимые в воде, труднее в этиловом спирте и нерастворимые в серном эфире. Температура плавления этой кислоты 136,7°.

Представляют интерес ее кальциевые соли, различием свойств которых пользуются на практике для отделения триоксиглутаровой кислоты от ее спутников. Так, кислая кальциевая соль ксилотриоксиглутаровой кислоты сравнительно легко растворима в холодной воде. При нагревании водного раствора этой соли из него выпадает весьма трудно растворимая средняя соль.

Схема технологического процесса получения ксилотриоксиглутаровой кислоты из пентозных сиропов представлена на рис. 92. Пентозный сироп предварительно упаривается в вакуум-выпарных аппаратах до содержания 73—75% сухих веществ (или 66,5% редуцирующих веществ), что отвечает доброкачественности около 90%.

Содержание ксилозы от общего количества органических веществ (табл. 37) колеблется в широких пределах в зависимости от состава исходного растительного сырья. Чем меньше содержится ксилозы в таком сиропе, тем больше расходуется кислоты на товарный продукт и тем больше посторонних примесей в производственных полупродуктах.

Для окисления сиропа применяют 48—50%-ную азотную кислоту удельного веса 1,3. Пентозный сироп (рис. 92) из сборника 1 и азотная кислота из сборника 2 по соответствующим трубопроводам поступают в смеситель 3 и далее в батарею последовательно соединенных окислителей 4. В последних азотная кислота раскисляется до окиси и двуокиси азота по следующим уравнениям:



Освобождающийся кислород окисляет сахара в соответствующие кислоты. В процессе этой реакции выделяется значительное

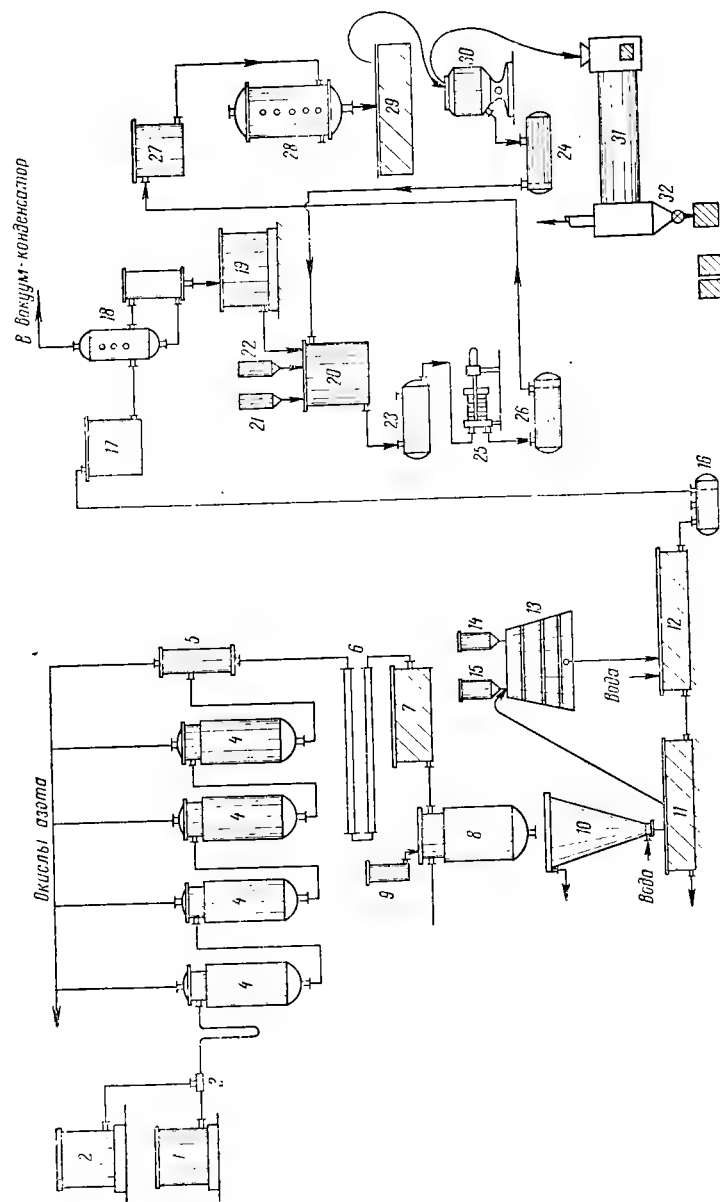


Рис. 92. Схема получения триоксиглутаровой кислоты из пентозных сиропов:

1, 2, 7, 17, 21, 22 — сборники; 3 — смеситель; 4 — окислители; 5 — промежуточный бачок; 6 — холодильник; 8 — нейтрализатор; 9 — напорный бачок; 10 — промыватель; 11 и 12 — фильтры; 13 — реактор-расщепитель; 14, 15 — мерники; 16, 23, 24, 26 — мономеры; 18, 28 — выпарные аппараты; 19 — осветлитель; 20 — отстойник; 25 — фильтр-пресс; 27 — напорный бак; 29 — кристаллизатор; 30 — центрифуга; 31 — сушилка; 32 — бункер

количество тепла, которое приходится частично отводить через стенки реакторов. Потоки азотной кислоты и пентозного сиропа регулируют так, чтобы на 1 кг пентозных сахаров (РВ) приходилось 1,8 кг азотной кислоты в пересчете на 100%-ную, или 3,6—3,7 кг кислоты удельного веса 1,3. Из этого количества азотной кислоты 62% используется на окисление органических веществ сиропа, 32% остается в растворе вместе с продуктами окисления сахаров и 6% выделяется в виде окислов азота.

Окисление в реакторах идет непрерывно в условиях постепенного повышения температуры смеси. В соответствии с этим в первом реакторе поддерживается температура 60—65°, во втором 70—72°, в третьем 80—82° и в последнем, четвертом, 88—90°. Общая продолжительность окисления сиропа около 2 часов.

К концу окисления получается раствор, содержащий в 1 л 120—160 г ксилотриоксиглутаровой кислоты, 25—35 г щавелевой и 140—170 г азотной кислоты, а также примесь ксилоновой, арабоновой, аработриоксиглутаровой и других продуктов окисления сахаров.

Окисленный раствор из последнего реактора через промежуточный бачок 5 подается в холодильник 6 и далее в сборник 7. Газообразные окислы азота, образующиеся в реакторах, отводятся по сборному трубопроводу на регенерационную установку, где при участии кислорода воздуха снова образуется азотная кислота, возвращающаяся в сборник 2.

Охлажденный до 40° окисленный раствор из сборника 7 поступает в нейтрализатор 8, куда одновременно из напорного бачка 9 при сильном перемешивании подается известковое молоко и кислотность раствора доводится до $\text{pH} = 2,8 \div 3$.

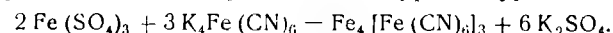
В результате выделения тепла нейтрализации и подачи острого пара температура жидкости в нейтрализаторе доходит до 85—90°.

В этих условиях при смешении известкового молока с окисленным раствором азотная кислота образует хорошо растворимый в воде азотнокислый кальций $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Щавелевая кислота образует в этих условиях практически нерастворимый щавелевокислый кальций, выпадающий в осадок. Ксилотриоксиглутаровая кислота образует плохо растворимую среднюю кальциевую соль, которая тоже выпадает в осадок. Ксилоновая, арабоновая, аработриоксиглутаровая, сахарная и другие кислоты в этих условиях образуют легко растворимые кальциевые соли. От растворенных веществ осадок отделяют в конусном промывателе 10 и затем на нутч-фильтре 11. Тщательно отмытый от растворимых солей осадок переносят в реактор-расщепитель 13, где обрабатывают серной кислотой, поступающей из мерника 14. Серная кислота, вступающая в реакцию с кальциевой солью триоксиглутаровой кислоты, образует почти не растворимый в воде гипс и свободную ксилотриоксиглутаровую кислоту. Количество серной кислоты берется из такого расчета, чтобы после вытеснения всей ксилотриокси-

глутаровой кислоты в растворе еще оставалось 0,1—0,3% свободной серной кислоты. В этих условиях кальциевая соль щавелевой кислоты остается нерасщепленной и вместе с гипсом остается в осадке.

К концу реакции в растворе находится вся свободная триоксиглутаровая кислота, избыток серной кислоты и небольшое количество солей железа, возникающих вследствие коррозии аппаратуры, а также органические красящие вещества.

Для очистки раствора в него добавляется активированный уголь и из мерника 15 10%-ный раствор желтой кровяной соли, которая, вступая в реакцию с солями железа, образует с ними нерастворимый осадок берлинской лазури по уравнению



Полученную реакционную массу из расщепителя 13 направляют в нутч-фильтр 12, где раствор отфильтровывается от осадка. Осадок промывается водой, а промывные воды смешивают с фильтратом и при помощи монжуса 16 сжатым воздухом переводят в промежуточный сборник 17. Раствор триоксиглутаровой кислоты из сборника 17 поступает на предварительное упаривание в вакуум-выпарной аппарат 18. В этом аппарате (при остаточном давлении около 100 мм рт. ст.) раствор упаривают до концентрации ксилотриоксиглутаровой кислоты, равной 48—50%. Упаренный раствор сливают в отстойник 19, где он находится 20—30 часов. При этом из раствора выпадает выделившийся гипс и плохо растворимая слизевая кислота, образовавшаяся при окислении азотной кислотой галактозы, присутствующей в исходных пентозных сиропах.

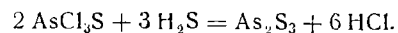
Отстоявшийся прозрачный раствор сливают в осветлитель 20. Там триоксиглутаровая кислота окончательно очищается от оставшегося в растворе гипса (0,6—0,7%) и небольших количеств тяжелых металлов (никель, хром), а также следов мышьяка. Одновременно раствор для его обесцвечивания повторно обрабатывают активированным углем. Для удаления мышьяка и тяжелых металлов раствор обрабатывают сернистым барием (из сборника 21) и соляной кислотой (из сборника 22). Сернистый барий реагирует с гипсом по уравнению



Образовавшийся сернокислый барий выпадает в осадок, а сернистый кальций, реагируя с соляной кислотой по уравнению



выделяет свободный сероводород, который, реагируя с ионами мышьяка, образует нерастворимый сульфид мышьяка:



↓

В этих же условиях осаждаются и ионы тяжелых металлов.

Осветленный раствор вместе с взвешенными частицами через монжус 23 подают на фильтр-пресс, где осадок отделяется, а чистый раствор через монжус 26 подается в напорный бак 27. Из него раствор поступает в вакуум-выпарной аппарат 28 на окончательное упаривание до концентрации триоксиглутаровой кислоты 74—78%. Упаренный раствор сливается в кристаллизатор 29 и охлаждается там до 50°. Затем к раствору прибавляют кристаллы кислоты для затравки и начинается кристаллизация растворенной триоксиглутаровой кислоты.

Через 18—24 часа закристаллизовавшуюся массу переносят в центрифугу 30, где кристаллы отделяются от маточника, возвращающегося на переработку в осветлитель 20. Влажные кристаллы из центрифуги перегружают в сушилку 31, там они освобождаются от влаги горячим воздухом, и через бункер 32 готовый продукт поступает в бумажную тару.

Готовая триоксиглутаровая кислота, применяемая в пищевой промышленности, должна содержать кислоты не менее 98%, золы не более 1,2% и мышьяка не более 0,00014%.

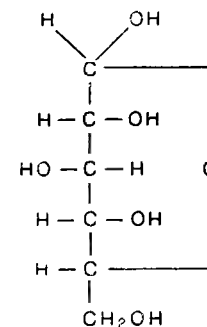
Описанная технология позволяет вырабатывать ксилотриоксиглутаровую кислоту указанных выше кондиций.

Глава 22

ГИДРОЛИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ КИСЛОТАМИ И ПРОИЗВОДСТВО КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ГЛЮКОЗЫ

Производство пищевой или медицинской кристаллической глюкозы из одревесневших клеточных стенок растений основано на гидролизе содержащейся в них целлюлозы до глюкозы с последующим выделением ее из полученного гидролизата в кристаллическом виде.

Получающаяся в этих условиях α-глюкоза, или виноградный сахар, в кристаллическом состоянии обычно находится в виде α-формы d-глюкопиранозы.



Из ее водных растворов при обычной температуре кристаллизуется гидрат с одной молекулой кристаллизационной воды $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$. Моногидрат устойчив при температуре между $-5,3^\circ$ и $+50^\circ$. Температура плавления его 83° . При 60° моногидрат отдает кристаллизационную воду и переходит в безводное состояние.

Из концентрированных водных растворов при температурах выше $45-50^\circ$ выделяются кристаллы безводной глюкозы, имеющие температуру плавления 146° .

Глюкоза оптически активна. Вращательная способность ее в 10%-ном растворе в состоянии равновесия составляет $[\alpha]_D^{20} = +52,74^\circ$. Начальное вращение растворов $\alpha - d$ — глюкозы в воде равно $[\alpha]_D^{20} = +110,1 + 112,2^\circ$. Как уже указывалось, для получения кристаллической глюкозы вначале производят гидролиз целлюлозы или целлюлозосодержащих растительных материалов с последующим выделением кристаллической глюкозы из полученного гидролизата.

Последняя операция протекает сравнительно легко только в условиях, когда глюкозный гидролизат содержит минимум посторонних примесей. Способность глюкозы выкристаллизовываться из упаренного сиропа резко уменьшается в присутствии посторонних примесей, так называемых патокообразователей. К ним относятся прежде всего моносахариды (манноза, ксилоза, арабиноза, галактоза и уроновые кислоты), которые образуются одновременно с глюкозой при гидролизе полисахаридов растительной ткани. Они образуют основную массу полисахаридов гемицеллюлоз. Поскольку они являются вредной примесью к глюкозным гидролизатам, в технологический процесс получения кристаллической глюкозы обычно включают предварительное максимальное удаление из растительной ткани гемицеллюлоз без затрагивания целлюлозы. Это удается осуществить путем подбора мягких режимов гидролиза, позволяющих перевести в раствор только одни гемицеллюлозы. На следующей стадии оставшийся целлюлозгидролизат гидролизуются в более жестких условиях до глюкозы.

Благодаря такому методу удастся получить отдельно гидролизаты гемицеллюлоз, гидролизат целлюлозы, состоящий в основном из глюкозы, и лигнин.

Вторым условием организации глюкозного производства является проведение гидролиза целлюлозы в условиях, обеспечивающих минимальный распад глюкозы с тем, чтобы продукты ее распада (левулиновая и муравьиная кислота, оксиметилфурфурол и гуминовые вещества) не загрязняли раствор.

Чем больше в гидролизате продуктов распада сахара, тем дороже и сложнее очистка его перед кристаллизацией глюкозы. Чтобы выполнить это условие, необходимо применять для гидролиза древесины такие методы, которые обеспечивали бы количе-

ственный перевод целлюлозы в глюкозу без заметного разложения.

Третьим условием глюкозного производства является применение таких методов гидролиза целлюлозы, которые позволили бы получить чистые глюкозные гидролизаты достаточно высокой концентрации, потому что их по ходу технологического процесса нужно упаривать до концентрации густых сиропов. Чем больше разбавлены исходные гидролизаты, тем больше тепла придется затратить на упаривание, тем дороже будет стоить их переработка.

Для выполнения второго и третьего условий приходится применять гидролиз целлюлозы концентрированными кислотами: соляной или серной.

По этим методам гидролиза (вследствие небольшого распада моносахаридов) получают гидролизаты, имеющие после удаления кислот доброкачественность по глюкозе более 90% и концентрацию моносахаридов в растворе от 10 до 20%. Эти показатели вполне отвечают требованиям, предъявляемым технологией глюкозного производства.

Гидролиз растительных тканей концентрированными кислотами (в отличие от описанного выше гидролиза разбавленными кислотами) протекает при нормальной температуре. При этой температуре соляная кислота концентрацией более 40% и серная концентрацией более 65% обладают способностью растворять все полисахариды растительной ткани и превращать их в растворимые в воде низкомолекулярные декстрины. Моносахариды в этих условиях ввиду дегидратирующего действия концентрированных кислот, как правило, образуются в сравнительно небольших количествах.

Для получения моносахаридов гидролизаты вначале освобождают от избытка минеральной кислоты, а затем подвергают гидролизу разбавленными кислотами в мягких условиях. Получающиеся при этом глюкозные гидролизаты достаточно чисты для получения из них кристаллической глюкозы. Отличительной особенностью гидролиза концентрированными кислотами является большой расход кислоты, уменьшить который можно следующим путем:

- 1) регенерировать большую часть кислоты из гидролизата;
- 2) применять методы работы, обеспечивающие минимальный расход концентрированных кислот для гидролиза;
- 3) использовать кислоты, содержащиеся в гидролизате, в других производствах, одновременно отделяя раствор глюкозы.

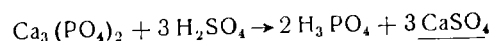
Осуществляя возврат кислоты при ее регенерации из гидролизата, применяют различные физические и физико-химические методы, позволяющие отделить сахар от кислоты без заметной его потери. Так, хлористый водород можно отделить от солянокислого гидролизата, упаривая последний в вакууме. Кислоту, отгоняемую при этом, снова можно использовать для гидролиза.

Концентрированную серную кислоту можно частично отделять от гидролизата путем применения ионообменных мембран, диализа или электродиализа через полупроницаемую перегородку и т. д.

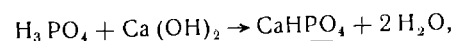
При работе с минимальными количествами кислоты применяют приемы энергичного растирания или размалывания сухого растительного сырья в среде газообразного хлористого водорода или в присутствии небольших количеств газообразного серного ангидрида или распыленной концентрированной серной кислоты.

В качестве примера использования в других производствах кислоты, содержащейся в гидролизатах, можно привести одновременное получение глюкозы и двукальциевой соли фосфорной кислоты (преципитат), широко применяющейся в сельском хозяйстве как удобрение и добавка в корм некоторых молодых животных. Этот процесс основан на том, что сернокислый гидролизат, содержащий серную кислоту и глюкозу, используется для обработки фосфорита, являющегося трехкальциевой солью фосфорной кислоты $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

В результате протекающей при этом реакции



образуется нерастворимый осадок гипса, а в растворе остается глюкоза и фосфорная кислота. Раствор отделяют от осадка и нейтрализуют известковым молоком, причем образуется нерастворимая двухкальциевая соль фосфорной кислоты



которую отфильтровывают, высушивают и используют, как описано выше. Фильтрат содержит одну глюкозу. Его отделяют, упаривают и используют для получения кристаллической глюкозы.

Из всех известных вариантов получения чистых глюкозных гидролизатов из целлюлозосодержащих растительных материалов в настоящее время наиболее изученным является способ, основанный на предгидролизе гемицеллюлоз разбавленными кислотами и последующем гидролизе целлюлолигнина концентрированной соляной или серной кислотой.

В зависимости от метода работы предгидролиз гемицеллюлоз осуществляется при помощи разбавленной серной или соляной кислоты (0,5—2%) при температуре 100—140° или путем обработки сухого растительного сырья 36%-ной соляной кислотой при нормальной температуре. Кислота растворяет гемицеллюлозы, но не растворяет целлюлозу. После отделения и высушивания целлюлолигнина гидролизуют содержащуюся в нем целлюлозу избытком 41%-ной соляной кислоты или малым количеством 75%-ной

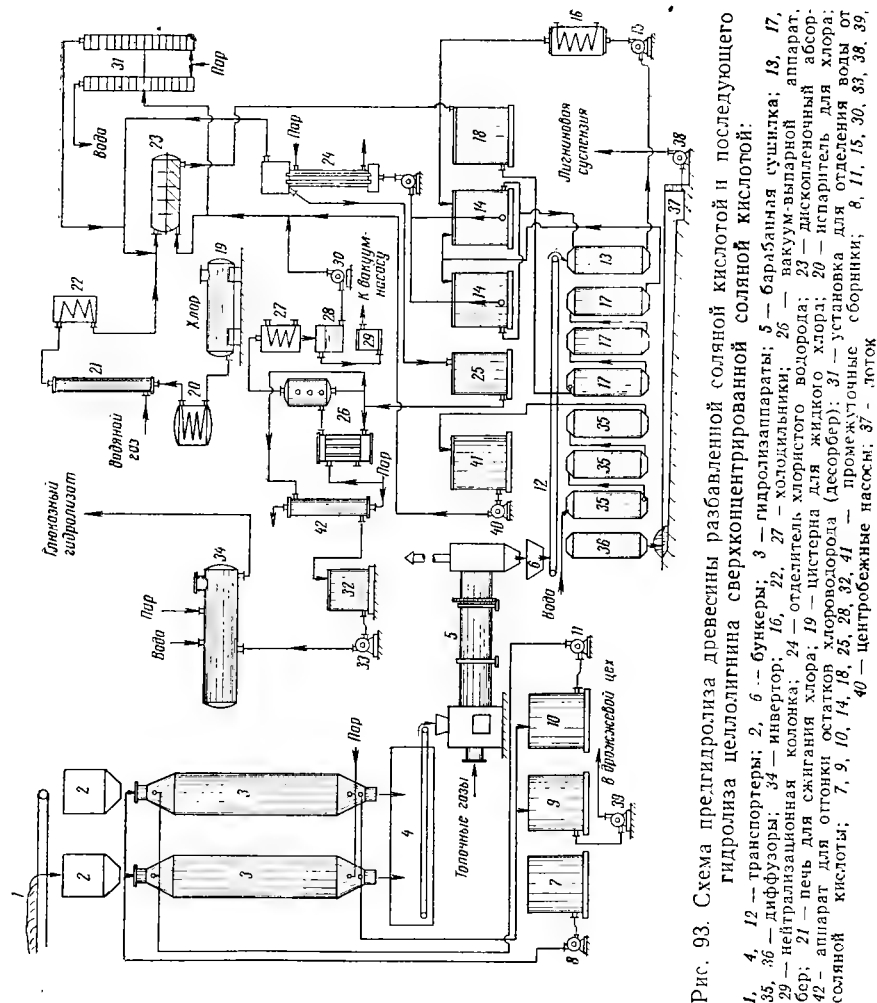
серной кислоты при одновременном интенсивном растирании смеси.

Каждый из этих вариантов имеет свои преимущества и недостатки. Ниже приведено более подробное описание этих технологических процессов.

Гидролиз древесины сверхконцентрированной соляной кислотой с предгидролизом ее разбавленной соляной кислотой осуществляется по схеме, приведенной на рис. 93. Исходное сырье — хвойная древесная древесина, а также крупные или твердые отходы лесопиления (горбыль, рейка), которые предварительно измельчают на дисковых многоножевых машинах в щепу (размер не более $20 \times 15 \times 5$ см). Щепу со склада системой элеваторов и транспортеров 1 подается в бункера 2, установленные над горловинами гидролизеров 3.

Гидролизеры, предназначенные для отделения гемицеллюлоз, представляют собой стальные вертикальные цилиндрические сосуды с горловинами сверху и внизу для загрузки и выгрузки щепы. Внутренняя поверхность гидролизеров защищена от действия горячей разбавленной соляной кислоты слоем кислотоупорных керамических плиток, а горловины покрыты слоем термо- и кислотостойкой резины. 0,5—1,5%-ная соляная кислота, получаемая при промывке лигнина, собирается в сборнике 7, откуда по мере необходимости насосом 8 перекачивается в гидролизеры, предварительно заполненные щепой. Затем содержимое гидролизеров нагревается острым паром до 100—125° и при этой температуре выдерживается 0,5—3 часа. Варочный модуль при этом составляет 5,5. Для улучшения пропитки щепы кислоту рекомендуют предварительно нагревать в баке острым паром до 70—80°. При гидролизе в этих условиях гемицеллюлозы гидролизуются, образуя около 20—22% сахаров, из которых 65% состоят из гексоз и 35% из пентоз и уроновых кислот. Вес сухого остатка от веса исходной древесины составляет около 70%. Он состоит из 57% из целлюлозы и на 43% из лигнина и носит название целлюлигнина. По окончании гидролиза полученный гидролизат отбирается из гидролизатора в промежуточный сборник 9, откуда насосом 39 по мере необходимости откачивается в дрожжевой или спиртовой цех. Оставшийся в щепе гидролизат вытесняется из гидролизатора разбавленным гидролизатом от предыдущей варки, собранным в сборнике 10. Крепкие промывные воды из гидролизатора поступают в сборник 9 и используются в смеси с основным гидролизатом. Под конец целлюлигнин в гидролизере промывается водой и полученный разбавленный гидролизат собирается в промежуточном сборнике 10, откуда он насосом 11 опять подается на промывку очередного гидролизата.

Промытый целлюлигнин из гидролизаторов 3 выгружается в бункер, откуда по скребковому транспортеру 4 непрерывно поступает в барабанную сушилку 5, где высушивается горячим воздухом или топочными газами с температурой 290—300° от



начальной влажности около 75—80% до конечной влажности не более 8%. Высушенный целлолигнин по внешнему виду напоминает исходную древесную щепу, но приобретает темно-коричневую окраску. Из сушилки высушенный целлолигнин поступает в промежуточный бункер 6, откуда (по мере необходимости) ленточным транспортом 12 подается в диффузор 13.

Одновременно с целлюлигином в диффузор 13 из сборников 14 подается солянокислый гидролизат, который, смачивая целлюлигин, способствует его уплотнению. Избыток гидролизата стекает на дно диффузора 13, откуда насосом 15 подается в холодильник 16 и далее в один из сборников 14. Такая циркуляция гидролизата вызвана необходимостью удалить тепло, выделяющееся при смачивании сухого лигнина с солянокислым гидролизатом. Одновременно гидролизат донасыщается растворенными полисахаридами. После такой циркуляции гидролизат в сборнике 14 содержит 18—20% углеводов и 29—30% хлористого водорода.

Целлолигнин гидролизуеться 41 %-ной соляной кислотой в диффузорах 17. Соляная кислота из сборника 18 подается в последний, или хвостовой, диффузор батареи. Пройдя в этом диффузоре через слой целлолигнина, кислота по трубопроводу переходит в следующий диффузор, где также обогащается углеводами. Из второго диффузора кислота проходит в первый, или головной, диффузор, где встречается с сырьем, наиболее богатым целлюлозой. Через определенные промежутки времени диффузоры в батарее переключают, т. е. хвостовой диффузор, не содержащий более целлюлозы, отключается, а подготовленный описанным выше способом диффузор 13 включается в батарею как головной.

Общая продолжительность соприкосновения сверхконцентрированной соляной кислоты с целлолигнином в диффузионной батарее 17 составляет 28—32 часа. Число диффузоров в батарее может меняться (2—4 и более) в зависимости от принятого режима гидролиза. Время, через которое производится переключение диффузоров в батарее, является частным от деления общего времени гидролиза в батарее на число работающих диффузоров. Это время, выраженное в часах, носит название фазового сдвига.

Хвостовой диффузор после отключения содержит нерастворившийся лигнин, пропитанный 41 %-ной соляной кислотой. Для удаления ее диффузор промывают холодной водой. Чтобы вода меньше разбавляла кислоту, промывка лигнина производится в батарее из нескольких диффузоров 35, соединенных последовательно. Воду для промывки подают в последний, или хвостовой, диффузор, а концентрированную кислоту отбирают из головного диффузора 35 в сборник вытесненной кислоты 41. После промывки хвостовой диффузор 35 отключается, а вместо него в батарею в качестве головного включается отключенный из гидролизной батареи хвостовой диффузор 17. Диффузор 36 с промытым водой.

лигнином разгружают. Перед разгрузкой в диффузор 36 иногда подают сжатый воздух, который помогает, как и вода, удалению лигнина из диффузора. Выгрузка лигнина производится путем быстрого открывания нижней крышки диффузора 36. Выгруженный в лоток 37 лигнин водой из шланга размывается и стекает по наклонной поверхности в бассейн, откуда насосом 38 лигниновая суспензия откачивается на установку для обезвоживания.

Солянокислотный гидролизат из сборников 14 поступает в систему аппаратов, где хлористый водород отделяется от углеводов. Вначале из гидролизата удаляется свободный хлористый водород. Для этой цели гидролизат проходит через подогреватель, где быстро нагревается глухим паром до 90—98°. В этих условиях содержащаяся в гидролизате 41%-ная соляная кислота образует газообразный хлористый водород и жидкую фазу, состоящую из 29—30%-ной соляной кислоты с растворенными в ней углеводами. Образующийся хлористоводородный газ отделяется от жидкой фазы — гидролизата в сепараторе и направляется в дископленочный абсорбер 23, там он используется для получения новой порции сверхконцентрированной соляной кислоты. Гидролизат, освобожденный от избытка хлористого водорода, собирается в промежуточном сборнике 25. В дальнейшем хлористый водород отделяют от углеводов путем отгонки смеси воды и хлористого водорода под вакуумом при остаточном давлении 30—50 мм рт. ст. в вакуум-выпарном аппарате 26.

Смесь паров, содержащая 30% хлористого водорода и 70% воды, проходит холодильник 27 и собирается в сборнике 28. Не конденсирующиеся газы из этого сборника оттягиваются вакуум-насосом через колонку 29, заполненную кусками нейтрализующего вещества (CaCO_3). Колонка необходима для предохранения вакуум-насоса от кислых паров. Сконденсировавшаяся 30%-ная кислота из сборника 28 насосом 30 подается в дископленочный абсорбер 23 для получения сверхконцентрированной соляной кислоты.

В вакуум-выпарном аппарате гидролизат упаривается до содержания 65—70% сухих веществ. В этом гидролизате содержится также 9—10% хлористого водорода. Чтобы уменьшить его содержание, упаренный гидролизат из вакуум-выпарного аппарата поступает в десорбер 42, где продувается острым паром. Благодаря этому концентрация хлористого водорода в упаренном гидролизате снижается до 1,5—3%. Образующиеся в этом аппарате пары воды и хлористого водорода после конденсации образуют 20%-ную соляную кислоту, которая также используется для получения концентрированной соляной кислоты.

Гидролизат, упаренный и освобожденный от большей части хлористого водорода, собирается в промежуточном сборнике 32, откуда насосом 33 по мере необходимости перекачивается в инвертор 34. Это — горизонтальный цилиндрический резервуар, в котором упаренный гидролизат разбавляется водой до содер-

жания 10—20% углеводов и 0,5—1,0% хлористого водорода, и затем нагревается острым паром до 100—130°. При этой температуре раствор выдерживают от 1 до 3 часов, причем все декстрины за это время гидролизуются до моносахаридов. Полученный глюкозный гидролизат направляется на последующую переработку для выделения кристаллической глюкозы.

При описанном методе работы не удается полностью регенерировать весь хлористый водород и снова превратить его в сверхконцентрированную соляную кислоту. Объясняется это тем, что часть хлористого водорода безвозвратно теряется. Для восстановления потерь хлористого водорода на глюкозных заводах устанавливают печи для его получения. Один из способов получения хлористого водорода представлен на рис. 93.

По этому способу хлористый водород получают из жидкого хлора и водяного газа, содержащего водород и окись углерода. Жидкий хлор из цистерны 19 под давлением около 8 атм подается в испаритель 20, где и нагревается глухим паром. Испарившийся хлор поступает в нижнюю часть печи 21, в которую одновременно подается водяной газ. Хлор горит в атмосфере водяного газа, соединяется с содержащимся в нем водородом и образует газообразный хлористый водород. Последний охлаждается в холодильнике 22 и поступает в дископленочный абсорбер 23 для получения сверхконцентрированной соляной кислоты. Дископленочный абсорбер 23 — это горизонтальный цилиндр, снабженный вращающимся горизонтальным валом, на который насажены диски. Вдоль стенок абсорбера установлены охлаждающие трубки.

В этот аппарат с одной стороны подается газообразный хлористый водород и 20—38%-ная соляная кислота. С другой стороны из него вытекает сверхконцентрированная соляная кислота. Как уже указывалось, при регенерации хлористого водорода из лигнина соляная кислота отмывается водой, которая несколько разбавляет кислоту, увеличивая этим ее объем. Вследствие этого в кислоте накапливается лишняя вода, которую необходимо удалять. Для этой цели служит специальная установка 31, действующая на принципе ректификации соляной кислоты при разных давлениях. Схема этого аппарата представлена на рис. 94.

По этой схеме 30—32%-ная соляная кислота, образующаяся при упаривании солянокислого гидролизата в вакуум-выпарном аппарате, подается на питающую тарелку ректификационной колонны 1, работающей под атмосферным давлением.

В этой колонне поступающая кислота разделяется на газообразный хлористый водород и нераздельнокипящую смесь, содержащую 20,3% хлористого водорода. Колонна снабжена дефлегматором 3 и подогревателем 5 для нагрева жидкости глухим паром. Газообразный хлористый водород уходит из дефлегматора 3 в дископленочный абсорбер, а снизу колонны выходит нераздельнокипящая смесь указанного выше состава. Смесь про-

ходит теплообменник 8 и поступает во вторую ректификационную колонну 2, работающую под вакуумом. Благодаря снижению давления в колонне и соответствующему снижению температуры кипения изменяется состав нераздельнокипящей смеси, в которой содержание хлористого водорода повышается до 23—24 %.

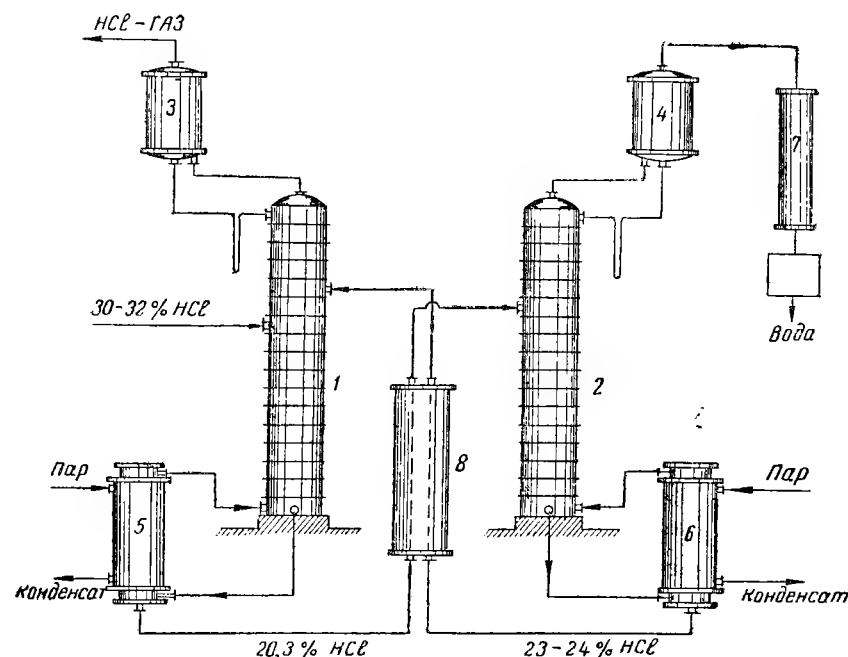


Рис. 94. Схема двухколонной установки для разделения соляной кислоты на хлористый водород и воду:

1, 2 — ректификационные колонны; 3, 4 — дефлегматоры; 5, 6 — подогреватели; 7 — холодильник; 8 — теплообменник

Благодаря этому в легких фракциях на этой колонне оказывается вода, которая после дефлегматора 4 конденсируется в холодильнике 7 и удаляется из системы. Более высококипящая кислота снизу колонны 2 через теплообменник 8 поступает в колонну 1 для отгонки избытка хлористого водорода при атмосферном давлении. Такая установка работает непрерывно и разделяет соляную кислоту на воду и хлористый водород. Весь избыток воды в системе для регенерации соляной кислоты удаляется в этом аппарате.

Описанная выше схема технологического процесса гидролиза растительной ткани сверхконцентрированной соляной кислотой является одним из вариантов, который отличается предгидролизом растительного сырья разбавленной соляной кислотой.

Большого внимания заслуживает вариант, при котором предгидролиз проводят при нормальной температуре 36%-ной соляной кислотой в батарее из нескольких диффузоров. Подсушенную древесную щепу вначале обрабатывают 36%-ной соляной кислотой для растворения гемицеллюлоз. Полученный гемицеллюлозный гидролизат отбирается и перерабатывается отдельным потоком с регенерацией хлористого водорода в описанной выше аппаратуре. После инверсии гидролизат идет на последующую химическую или биохимическую переработку: например, для получения кормовых дрожжей или многоатомных спиртов. Целлолигнин в тех же диффузорах обрабатывается 41%-ной соляной кислотой для гидролиза целлюлозы. Глюкозный гидролизат перерабатывается по описанной выше схеме.

Такой метод работы позволяет на гидролизном заводе иметь однотипное оборудование.

Для проведения гидролиза сверхконцентрированной соляной кислотой необходимо изготавливать аппаратуру, стойкую против этой кислоты. С этой целью широко применяются покрытия из кислотостойкой резины, полиизобутилена, винипласта, керамики и т. д. Теплопередающие поверхности изготавливаются из графита, импрегнированного силиконовыми или бакелитовыми смолами.

Выход сахара при гидролизе растительного сырья сверхконцентрированной соляной кислотой близок к теоретически возможному.

Из методов гидролиза растительного сырья концентрированной серной кислотой наибольший практический интерес представляет рижский способ с применением малого кислотного модуля. Этот процесс основан на растирании сухого измельченного растительного сырья с небольшим количеством концентрированной серной кислоты с последующим разбавлением смеси водой, инверсией полученного гидролизата путем превращения целлодекстринов в глюкозу в присутствии лигнина и отделением лигнина фильтрацией.

Схема технологического процесса гидролиза по этому методу представлена на рис. 95. По этой схеме целлолигнин 1, полученный описанным выше (стр. 383) способом, высушивают в барабанной сушилке 2 дымовыми газами, а затем горячим воздухом до содержания влаги 2—3 %. Высушенный целлолигнин собирается в промежуточном бункере 3, откуда непрерывно поступает в шнековый смеситель 4. Там сухой целлолигнин смешивается в заданной пропорции с 75—80%-ной серной кислотой, нагреваемой предварительно в сборнике 5 до 50°. Нагретая кислота дозатором 6 подается в смеситель 4, где смешивается с сухим сырьем в соотношении 0,1÷0,3:1. Полученная смесь из шнек-смесителя 4 непрерывно подается в систему вальцовых гидролизеров 7, 8, 9, где полученная коричнево-черная гидролизатмасса энергично раздавливается и растирается. Затем масса транспортом 10 перегружается в разбавитель 11, где она смешивается

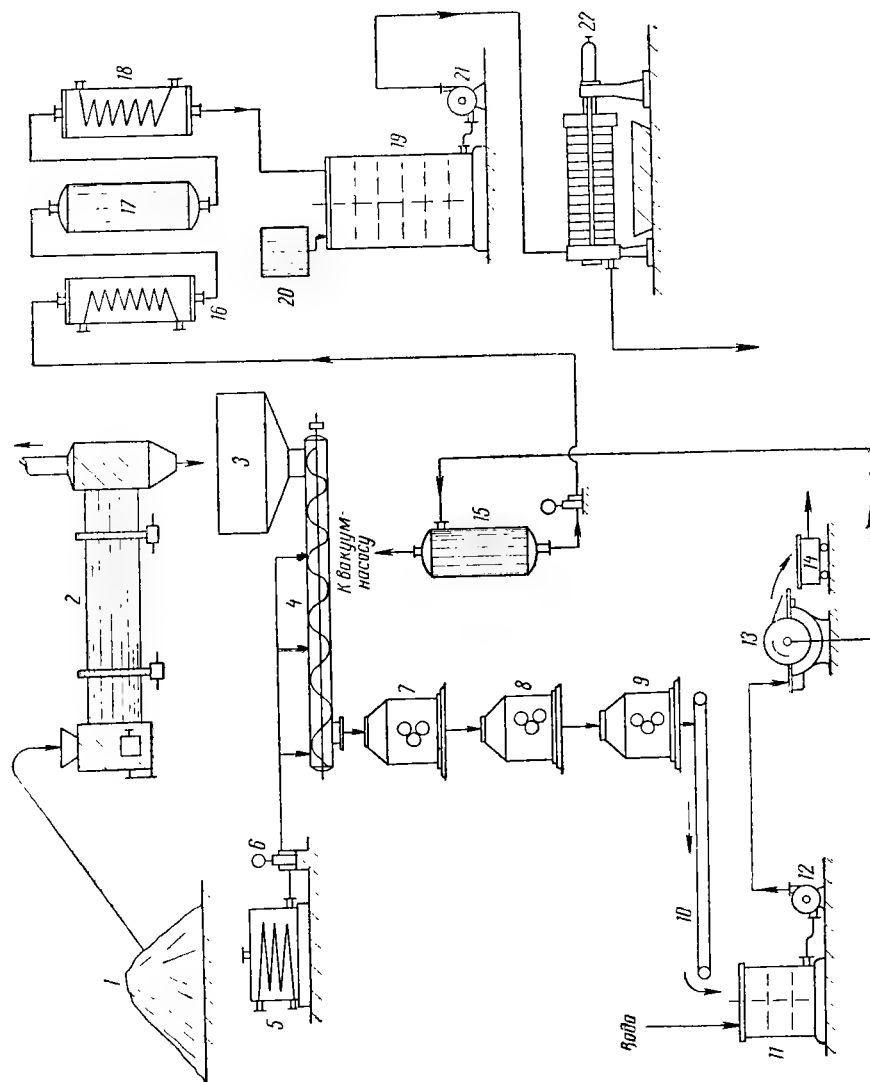


Рис. 95. Схема гидролиза целлюлозного концентрированного серной кислотой по рижскому методу:

1 — целлюлоза; 2 — барабанная сушилка; 3 — бункер; 4 — смеситель; 5 — сборник для серной кислоты; 6 — дозатор кислоты; 7, 8, 9 — вальцовые гидролизеры; 10 — транспортер; 11 — разбавитель; 12 — центробежный насос; 13 — вакуум-фильтр; 14 — вагонетка для лигнина; 15 — вакуум-сборник гидролизата; 16 — подогреватель; 17 — инвертор; 18 — холодильник; 19 — нейтрализатор; 20 — бункер для известки; 21 — насос; 22 — фильтр-пресс

с водой или обратными растворами, содержащими глюкозу, которые растворяют прогидролизованную целлюлозу. Образовавшаяся суспензия содержит растворенные углеводы и нерастворенный лигнин. Эта суспензия насосом 12 подается на барабанный вакуум-фильтр 13, где лигнин отфильтровывается, промывается водой и выгружается в вагонетку 14. Профильтрованный гидролизат из вакуум-сборника 15 (с содержанием около 10% углеводов, главным образом в виде декстринов) поступает в подогреватель 16 и далее в инвертор 17. Последними работами доказана возможность инверсии и без предварительного отделения лигнина.

В инверторе гидролизат, нагретый до 120°, выдерживают около 1 часа, после чего охлаждают в холодильнике 18 и подают в нейтрализатор 19. Там горячий гидролизат нейтрализуется известью 20. Образующийся гипс отфильтровывают на фильтр-прессе 22, а полученный нейтральный гидролизат используют для получения кристаллической глюкозы.

Описанные способы могут быть применены для гидролиза всех полисахаридов растительной ткани. Образующуюся смесь моносахаридов можно использовать, например для производства кормовых дрожжей.

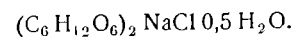
Выделить кристаллическую глюкозу из глюкозных гидролизатов, полученных описанными способами, возможно двумя принципиально различными путями.

Первый основан на прямой кристаллизации глюкозы из очищенных и упаренных глюкозных гидролизатов. Для этого солянокислый гидролизат (после инверсии) освобождают от свободной соляной кислоты, пропуская его через анионитовый ионообменник. Нейтральный сернокислый гидролизат, содержащий растворенный гипс и другие соли, пропускают вначале через катионитовый ионообменник, а затем через анионитовый. Очищенные от минеральных примесей гидролизаты осветляют активированным углем, упаривают под вакуумом до густоты сиропа и после охлаждения в присутствии затравки кристаллов глюкозы они кристаллизуются при медленном охлаждении и перемешивании. Полученный утфель разделяют в центрифугах на кристаллическую глюкозу и маточник, или гидрол, возвращающийся на вторичную очистку и кристаллизацию глюкозы. Этот метод относительно прост, но при нем необходимо применять большие объемы кристаллизатов вследствие очень медленной кристаллизации глюкозы (5—12 дней).

Второй способ (метод Лебедева и Любина) не имеет этого недостатка. Он состоит в том, что глюкозный гидролизат вначале обогащается хлористым натром, количество которого должно быть не менее 14—15% от глюкозы. В солянокислых гидролизатах этот процесс осуществляется нейтрализацией содой или едким натром кислого гидролизата после инверсии. В сернокислых гидролизатах хлористый натрий приходится вводить специально.

Последующая переработка таких гидролизатов однотипна и ее можно изобразить общей схемой (рис. 96).

По схеме сернокислый или солянокислый гидролизат из сборника 1 подается в смеситель 2, куда поступает из напорного бака 3 раствор соды или едкого натра или хлористый натр. Сюда же из бункера 4 подается активированный уголь. Подготовленный глюкозный раствор из смесителя насосом 5 передается в фильтр-пресс 6, где осветленный раствор освобождается от взвешенных частиц и собирается в промежуточном сборнике 23. Из него очищенный гидролизат засасывается при помощи вакуума в вакуум-выпарной аппарат 7, где сгущается до густоты сиропа. Полученный сироп выливается в кристаллизатор 8, там охлаждается. В этих условиях из раствора быстро выделяются крупные кристаллы двойного соединения глюкозы и хлористого натра следующего состава:



Выделившиеся кристаллы двойного соединения отделяют от маточника в центрифуге 9. Маточник собирается в сборник 10 и используется для вторичного выделения глюкозы. Кристаллы двойного соединения, загрязненные гипсом и другими примесями, снова растворяют в воде (растворитель 11), раствор фильтруют, снова упаривают в выпарном аппарате 12, затем он вторично кристаллизуется в кристаллизаторе 13. Очищенные кристаллы двойного соединения отделяют в центрифуге 14, размалывают на мельнице 15 и смешивают при температуре не выше 30° в течение нескольких минут с водой, подаваемой в количестве 60—70% от веса кристаллов двойного соединения. Процесс смешения и перекристаллизации ведут в системе смесителей 16, 17. В этих условиях смесь кристаллов и воды вначале разжижается, а затем загустевает. Кристаллы двойного соединения быстро растворяются, а из раствора выделяются кристаллы чистой глюкозы. Весь процесс перекристаллизации продолжается около 30 мин. При этой операции выход кристаллической глюкозы при 15° составляет 65—70% от глюкозы, содержащейся в двойном соединении.

Кристаллы глюкозы отделяют от маточника в центрифуге 18 и промывают небольшим количеством холодной воды. Маточник, содержащий часть глюкозы и весь хлористый натрий, используют снова в производстве. Влажные кристаллы глюкозы из центрифуги 18 высушивают в токе горячего воздуха в барабанной сушилке 19, дробят на мельнице 20 и собирают в бункере 21. Из этого бункера сухая кристаллическая глюкоза поступает в бумажные мешки 22 и транспортируется на склад.

Выход кристаллической глюкозы при гидролизе хвойной древесины сверхконцентрированной соляной кислотой составляет 20—30%. Общий выход моносахаридов при предгидролизе и гидролизе достигает 60—65%. Расход хлористого водорода при этом достигает 20% от веса сухой древесины.

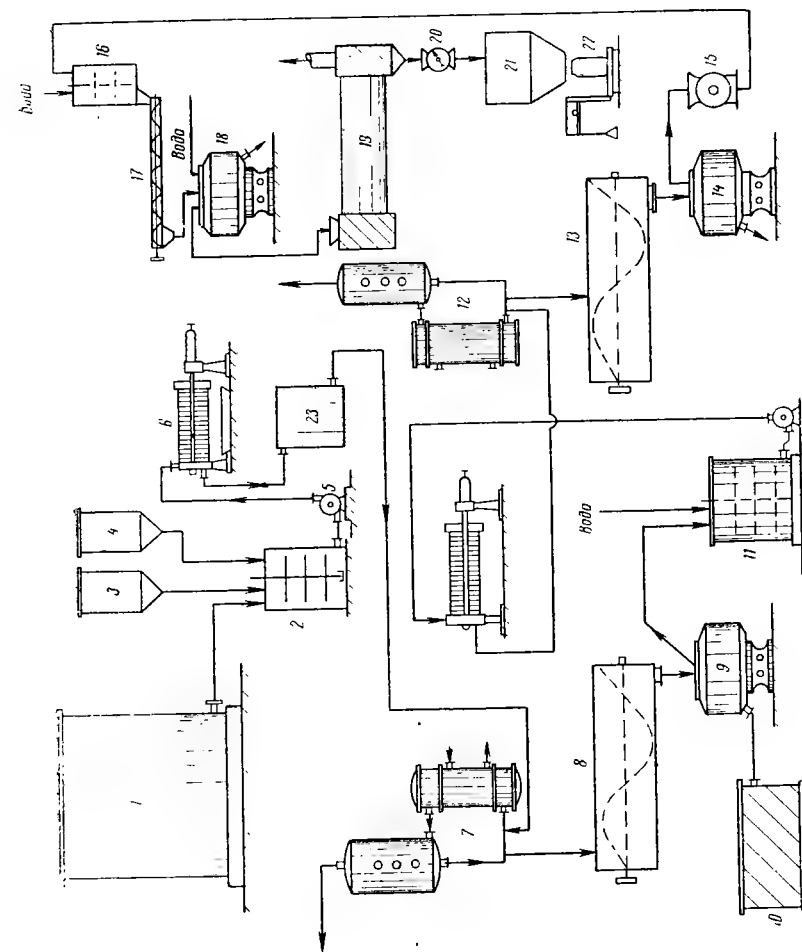


Рис. 96. Схема получения кристаллической глюкозы через двойное соединение с хлористым натром:

1, 10, 23 — сборники; 2 — смеситель; 3 — бак; 4 — бункер; 5 — насос; 6 — фильтр-пресс; 7, 12 — вакуум-выпарные аппараты; 8, 13 — кристаллизаторы; 9, 14, 18 — центрифуги; 11 — растворитель; 15 — мельница; 16, 17 — система смесителей; 19 — сушилка; 20 — дробилка; 21 — бункер; 22 — мешки

ПРОИЗВОДСТВО ЖИДКОЙ И ТВЕРДОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ

Углекислота — это бесцветный газ с едва ощутимым запахом. Плотность ее по отношению к воздуху при 0° и 760 мм рт. ст. составляет 1,524, т. е. углекислый газ почти в 1,5 раза тяжелее воздуха. Благодаря этому углекислый газ может вытеснять воздух из различных сосудов большой и малой емкости, заполняя их до краев. 1 м³ углекислого газа при нормальных условиях весит 1,97 кг. Давление, при котором углекислый газ превращается в жидкость, зависит от температуры и составляет при 5° 35 атм, при 10° 44 атм, при 15° 52 атм и при 20° 56 атм. Критическое давление углекислоты равно 72,9 атм и критическая температура $31,3^\circ$.

Сжиженная углекислота представляет собой бесцветную, подвижную жидкость с удельным весом при 0° 0,947, при 15° 0,813 и при 30° 0,46. При нагревании жидкой углекислоты от 0 до 30° ее объем увеличивается почти в 1,5 раза. Эту особенность жидкой углекислоты необходимо учитывать при заполнении ею сосудов. При испарении 1 кг жидкой углекислоты образуется 509 л газа. Теплота испарения жидкой углекислоты составляет 47,7 ккал/кг. При быстром испарении часть жидкой углекислоты превращается в твердое состояние — снегообразную, мелкокристаллическую массу, удельный вес которой после прессования при -79° достигает 1,53. При повышении температуры твердая углекислота переходит в газ, не плавясь.

Жидкая углекислота широко применяется в пищевой промышленности для газирования фруктовых и минеральных вод, шампанского, используется для тушения пожаров, применяется в сварочной технике для предохранения нагретого металла от окисления и т. д.

Твердая углекислота, или сухой лед, используется для охлаждения мороженого, пищевых продуктов; применяется для уничтожения облаков над аэродромами и т. д.

В гидролизной промышленности практическое значение имеет углекислота, выделяющаяся при спиртовом брожении гидролизатов и сульфитных щелоков. Из 1000 кг сброженных гексоз образуется около 500 кг углекислого газа, который частично остается растворенным в бражке, но большая часть его выделяется на поверхности бродящего сусла. Так, при спиртовом брожении древесного сусла, содержащего в 1 м³ 27 кг сбраживаемых сахаров, образуется около 14 кг углекислого газа, который при атмосферном давлении и 30° занимает объем около 7 м³. При 30° около 1 м³ углекислого газа растворяется в 1 м³ бражки и около 6 м³ выделяется на поверхности бродящего сусла.

На гидролизных заводах углекислоту собирают, очищают и превращают в жидкое и твердое состояние по схеме, приведен-

ной на рис. 97. По этой схеме газообразный углекислый газ отбирается из закрытых бродильных чанов в газгольдер 1, откуда газодувка 2 гонит его через систему из четырех очистительных колонок 3, 4, 5. В первой колонке 3 газ освобождается от примесей (спирт, эфиры, альдегиды) путем обработки его 0,5%-ным водным раствором марганцевокислого калия. Затем газ промывается водой в колонке 4, заполненной кусками кокса. Очищенный газ проходит две колонки 5, из них первая заполнена простым древесным углем, а вторая активированным. Эти колонки служат для поглощения водяных паров и дезодорации газа.

Очищенный и высушенный газ поступает в трехступенчатый компрессор 6. На первой ступени газ сжимается от 1 до 4,5 ата, на второй от 4,5 до 18 ата, и на третьей от 18 до 72 ата. Между первой и второй ступенью сжатия газ охлаждается в холодильнике 7. Между второй и третьей ступенью газ охлаждается в холодильнике 8 и после третьей — в холодильнике 9. Между первой и второй ступенью сжатия, после охлаждения, газ дополнительно подвергается высушиванию хлористым кальцием или силикагелем в колонке 10.

После каждого холодильника газа установлен маслоотделитель.

Сжатый до 72 ата газ подается в холодильник 25, где охлаждается ниже критической температуры ($+27,8^\circ$), после чего превращается в жидкость. Жидкая углекислота собирается в сборном резервуаре 11, откуда поступает для наполнения стальных баллонов 13 при помощи аппаратуры наполнительной станции 12.

Твердую углекислоту из жидкой получают охлаждением ее при помощи трехступенчатого последовательного испарения. На первой ступени испарения давление снижается с 72 до 25 ата, причем жидкая углекислота, частично испаряясь, вследствие поглощения теплоты испарения охлаждается до -15° . На второй ступени давление снижается с 25 до 8 ата, а жидкость соответственно охлаждается до -47° . На третьей ступени давление снижается с 8 до 1 ата, а температура падает до $-78,5^\circ$, и жидкость переходит в твердое состояние.

В результате снижения давления часть углекислоты на каждой ступени испаряется, превращаясь в газ. Испарившаяся углекислота вспомогательным трехступенчатым компрессором 17 сжимается, затем охлаждается, снова образуя жидкую углекислоту.

Этот процесс осуществляется следующим образом. Жидкая углекислота из резервуара 23 поступает сначала в первый теплообменник 24, где охлаждается газом, идущим из первого испарителя 21, затем во второй теплообменник 22, где дополнительно охлаждается парами углекислоты из испарителя второй ступени 18. Охлажденная в теплообменниках жидкая углекислота поступает в испаритель первой ступени 21, где частично испа-

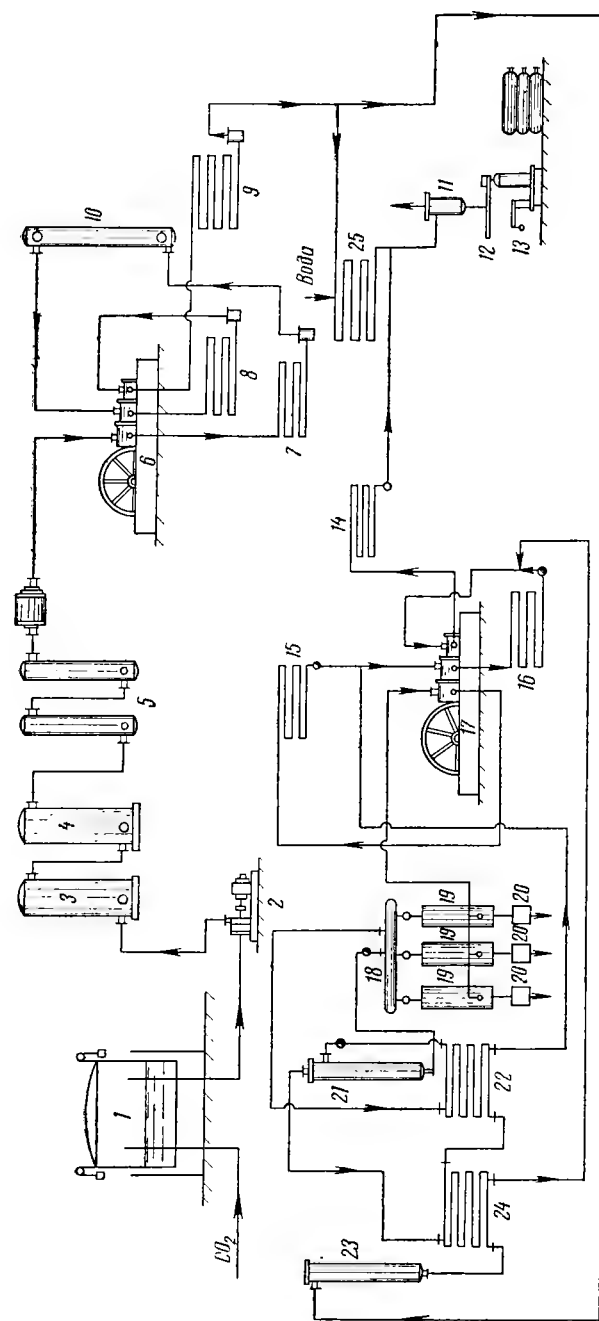


Рис. 97. Схема получения жидкой и твердой углекислоты из газов брожения: 1 — газодержатель; 2 — газоуловка; 3, 4, 5, 10 — очистительные колонки; 6, 17 — трехступенчатые компрессоры; 7, 8, 9, 14, 15, 16, 22, 24, 25 — холодильники и теплообменники; 11, 23 — сборники жидкой углекислоты; 12 — наполнительная станция; 13 — баллоны; 18, 21 — испарители; 19 — ледогенераторы; 20 — блоки сухого льда

руется и соответственно охлаждается. Охлажденная жидкость из первого испарителя проходит во второй 18, где снова частично испаряется. Охлажденная до -47° жидкая углекислота из испарителя второй ступени поступает в испаритель третьей ступени, или ледогенератор 19. Образовавшийся в ледогенераторе углекислый газ под давлением 1 *ата* засасывается первой ступенью вспомогательного компрессора 17, где сжимается до 8 *ата*. Нагревшийся при сжатии газ охлаждается в холодильнике 15 и в таком виде засасывается второй ступенью компрессора 17, где сжимается до 25 *ата*. Перед поступлением во вторую ступень компрессора 17 сжатый до 8 *ата* газ смешивается с углекислым газом из второго теплообменника, находящегося под тем же давлением. После сжатия до 25 *ата* газ охлаждается в холодильнике 16 и поступает на третью ступень сжатия в компрессор 17. По пути он смешивается с углекислым газом, выходящим из первого теплообменника 24 под тем же давлением. После третьей ступени сжатия углекислота проходит холодильник 14, охлаждается в ней и возвращается в конденсатор 25, где снова превращается в жидкость.

При таком методе работы за один цикл из 1 кг жидкой углекислоты получают около 0,29 кг твердой углекислоты. Остальное количество ее испаряется и после сжатия и охлаждения снова возвращается в производство.

При получении 1 т жидкой углекислоты по описанной выше схеме расходуется 170 м³ холодной воды, 0,69 т пара, 480 кВт-ч электроэнергии и 0,13 кг марганцевокислого калия. При переработке жидкой углекислоты в твердую на 1 т расходуется дополнительно 42 м³ воды и 109 кВт-ч электроэнергии.

Себестоимость такой углекислоты почти в 2 раза ниже себестоимости жидкой и твердой углекислоты, получаемой сжиганием угля или кокса.

Глава 24

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

При гидролизе в производственных условиях одревесневших растительных тканей разбавленными и концентрированными кислотами остается нерастворимый остаток, называемый техническим лигнином. Основную массу его составляет лигнин клеточных стенок растений. В состав технических лигнинов входит также 2—10% оставшейся непрогидролизованной целлюлозы, значительная часть смол, восков и жиров, содержащихся в исходном сырье, а также не растворившаяся при гидролизе часть белков, зольных элементов и, кроме того, гуминовые вещества, образовавшиеся при распаде сахаров. Выход технического лигнина колеблется от 25 до 40%, в зависимости от состава исходного сырья и условий гидролиза.

Влажность технического лигнина, выгруженного из гидролиз-аппаратов после гидролиза древесины разбавленной серной кислотой, около 65—67%. Лигнин, получаемый после гидролиза древесины концентрированной соляной кислотой в диффузионной батарее, содержит 80—90% влаги.

Содержание минеральных веществ в сухом веществе технического лигнина из древесины колеблется от 1 до 2,5%. Минеральные вещества состоят из нерастворимых зольных элементов растительного сырья, песка и осколков футеровки гидролиз-аппаратов.

Органическое вещество технического лигнина содержит 63,5—65% углерода и 5,35—5,9% водорода. Теплотворная способность сухого вещества такого лигнина составляет 6200—6500 ккал/кг. Температура размягчения золы лежит в пределах 1180—1200°. Теплотворная способность влажного технического лигнина после гидролиза разбавленной серной кислотой составляет около 1600 ккал/кг.

Кроме перечисленных компонентов, входящих в состав нерастворимой части технического лигнина, в нем содержатся также вещества, растворенные в жидкости, удерживаемой лигнином. В их состав входят минеральная кислота, применявшаяся в качестве катализатора, и органические вещества гидролизата, состоящие главным образом из глюкозы и продуктов ее распада. Требуется изыскать пути рационального применения огромного количества технического лигнина, получаемого на гидролизных заводах. В первые годы развития гидролизной промышленности в СССР технический лигнин повсеместно являлся отходом производства, не находившим сбыта в народном хозяйстве. Приходилось затрачивать большие средства на удаление лигнина с территории заводов. В дальнейшем гидролизный лигнин начали постепенно применять как полупродукт для различных целей. Наиболее широко используют гидролизный лигнин в качестве топлива.

Для сжигания в топках паровых котлов лигнин во влажном состоянии предварительно смешивают с углем, и в таком виде он поступает в топку или в мельницу, где его слегка подсушивают топочными газами и размалывают вместе с углем, после чего пылевидное топливо вдувается в топочное пространство парового котла.

Благодаря высокой влажности калорийность такого лигнина невелика. Поэтому на ряде гидролизных заводов влажный лигнин предварительно подсушивают отходящими топочными газами из котельной. Высушенный лигнин с влажностью 20—40% может быть сожжен в топках паровых котлов отдельно или в смеси с другими видами топлива.

Сжигание лигнина является радикальным средством его использования, но при этом не находят применения многие ценные его свойства.

Более интересными с народнохозяйственной точки зрения являются следующие области применения гидролизного лигнина. Например, при сплавлении лигнина с фенолом образуется фенол-лигниновая смола, которая используется для получения лигно-фенолформальдегидных пластических масс. Особый интерес представляет лигнофенолформальдегидная смола как клеящее вещество для формовочного песка при изготовлении форм для тонких отливок металла (кронинг-процесс).

Обычная фенолформальдегидная смола, в этих условиях выгорая, выделяет в атмосферу ядовитый фенол. Феноллигниновая смола в этих условиях обугливается и выделяет значительно меньше фенола. Кроме того, применение лигнина позволяет экономить около 30% фенола.

Заслуживает внимания также получение из лигнина угля, пригодного для последующей переработки в сероуглерод или активированный уголь. Это можно осуществить двумя путями. Первый — прямое обугливание гидролизного лигнина в непрерывнодействующих ретортах с передачей тепла через стенку реторты или путем прямого контакта горячих газов с сухим лигнином. Получающийся при этом уголь — мелкий и непрочный. Он пригоден только как компонент композиций, используемых для получения активного угля.

Второй путь — предварительная пластификация влажного гидролизного лигнина и формование из него небольших гранул, которые после сушки подвергаются обугливаю. Такой уголь имеет повышенную плотность и постоянный гранулометрический состав, что позволяет использовать его в печах с кипящим слоем для получения сероуглерода. В этом направлении намечено использовать значительное количество гидролизного лигнина.

Гранулированный лигнинный кокс используют также для прямого получения газовых и обесцвечивающих активных углей.

При нагревании в водном растворе едкого натра в автоклаве, при температуре около 180° гидролизный лигнин растворяется, образуя лигниновые кислоты. Раствор используют для получения специальных резин, которые наполнены вместо газовой сажи дисперсным лигнином, выделенным из щелочного раствора при его подкислении. Такие резины отличаются повышенной прочностью на разрыв и на истирание.

Гидролизный лигнин также используется как наполнитель при производстве строительных, мебельных и теплоизоляционных лигноволокнистых плит, содержащих, кроме древесной массы или бумажной макулатуры, до 50% по весу гидролизного лигнина.

Нитролигнин и хлорлигнины используются как поверхностно активные вещества, дубители и компоненты пластических масс. При окислении лигнина можно получить до 40% щавелевой кислоты, протокатеховую кислоту, пирокатехин, бензолполикарбон-овые кислоты и ряд других ароматических продуктов, находящих широкое применение в народном хозяйстве страны.

Б. ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИТНОГО ЩЕЛОКА

Глава 25

ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФИТНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ОТБОР ЩЕЛОКОВ

Общие сведения о производстве целлюлозы

Цель целлюлозного производства — выделить из древесины волокна целлюлозы в достаточно чистом виде. Из всех составных частей древесины волокнистым строением обладает только целлюлоза, содержащаяся в количестве до 50% от веса абсолютно сухой древесины. Гемипеллюлозы, составляющие в зависимости от породы древесины 20—27%, и лигнин в количестве 22—30% не обладают волокнистым строением и в основной своей массе должны быть удалены из древесины путем перевода их тем или иным путем в растворимое состояние для освобождения волокон. Получаемая техническая целлюлоза не является химически чистой клетчаткой: в ней остается некоторое количество лигнина и гемипеллюлоз, определяющих ее сортность, или жесткость. В зависимости от интенсивности обработки древесины растворяется большее или меньшее количество ее компонентов. Поэтому выход технической целлюлозы колеблется в пределах от 44 до 54% от абсолютно сухого вещества древесины. Остальная часть (56—46%) переходит в раствор.

Механизм такого процесса можно представить, исходя из строения древесины. На рис. 98 показан поперечный срез древесины хвойных пород. Это — сопряженные клетки, основным элементом строения которых является оболочка. Она представляет собой собственно массу древесины и состоит главным образом из целлюлозы. Эти клетки связаны между собой склеивающим веществом, которое в основном содержит лигнин и часть гемипеллюлоз. Однако такое строение нельзя рассматривать чисто механически, так как эти вещества несколько проникают и в толщу клеточных стенок, а также, в особенности гемипеллюлозы, могут находиться на внутренней поверхности клеточной оболочки. Не

исключена, а, лучше сказать, почти доказана частичная химическая связь между отдельными компонентами, что позволяет рассматривать древесину как сложный коллоиднохимический агрегат.

Поскольку полости клеток древесины заполнены водой или воздухом, химический реагент, применяемый для растворения неволокнуемых веществ, проникает по этим каналам внутрь клетки и далее диффундирует в самую клеточную стенку, входя в соприкосновение с составными частями древесины.

Удалением лигнина решается задача выделения целлюлозы. Вот почему эти процессы часто называют *делигнификацией* древесины. Этот процесс проще всего можно было бы осуществить путем экстракции лигнина каким-либо растворителем. Однако химия древесины не знает еще такого физического растворителя природного лигнина. Его удается перевести в раствор при помощи ряда химических веществ в виде каких-либо его производных, т. е. в измененном виде. Таких реагентов и способов делигнификации предложено довольно много, но практическое промышленное значение имеют в настоящее время только два, принципиально отличающихся друг от друга способа: щелочной способ (натронный, или сульфатный) и кислотный (или сульфитный). В первом случае (щелочной способ) перешедшие в раствор лигнин и гемипеллюлозы не используются как сырьевые вещества для получения новых продуктов, так как сжигаются (используется теплотворная способность органических веществ) с целью регенерации затраченной в большом количестве на делигнификацию натриевой щелочи или других оснований.

Напротив, при сульфитной варке целлюлозы лигнин, гемипеллюлозы и другие вещества, составляющие в среднем 50% от древесины, в измененном виде переходят в раствор, который носит название *сульфитный щелок*. Использование всех веществ, содержащихся в сульфитном щелоке, составляет специальное направление в общем вопросе химической переработки древесины.

Производство сульфитной целлюлозы основано на делигнификации древесины кислым реагентом (водный раствор сернистого ангидрида и бисульфита кальция). С этим раствором, называемым в производстве *варочной кислотой*, древесная щепка

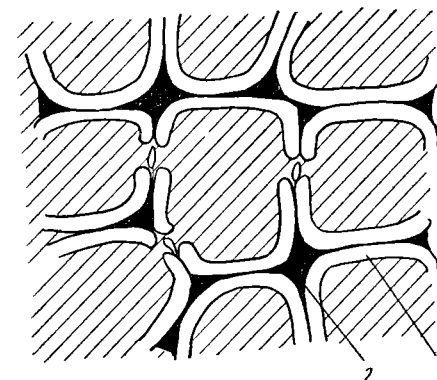


Рис. 98. Поперечный срез древесины:
1 — оболочка клеточных стенок; 2 — средняя пластинка

варится в течение нескольких часов в больших закрытых котлах при температуре 135—147°. В отдельных случаях при 155°. Основная часть лигнина (в виде лигносульфоновых соединений) и гемицеллюлозы (в виде сахаров и продуктов распада), а также ряд других веществ древесины переходят в сульфитный щелок. В твердой фазе остается основной продукт — техническая целлюлоза.

Химические процессы, протекающие при сульфитной варке целлюлозы, достаточно сложны и многообразны; они обусловлены определенными технологическими режимами и влияют не только на качество и выход целлюлозы, но также на состав и свойства сульфитного щелока. Этому вопросу будет уделено особое внимание после того, как будет рассмотрен основной технологический процесс производства сульфитной целлюлозы.

Производство сульфитной целлюлозы может быть разделено на следующие основные стадии:

- 1) подготовка древесины для варки целлюлозы;
- 2) приготовление варочной кислоты;
- 3) варка целлюлозы в варочных котлах;
- 4) отделение сульфитного щелока от целлюлозы;
- 5) очистка и сортировка целлюлозы;
- 6) отбелка целлюлозы (не во всех случаях);
- 7) сгущение целлюлозы и ее сушка.

Наиболее существенными для решения вопросов, связанных с использованием сульфитного щелока, являются две операции: варка целлюлозы и отбор щелока. Они будут рассмотрены подробнее других.

Принципиальная схема производства сульфитной целлюлозы с учетом всех перечисленных операций приведена на рис. 99.

Подготовка древесины

Ель является основной породой древесины, применяющейся для производства сульфитной целлюлозы. Это объясняется большой длиной волокон у этой породы, необходимой для получения высокой механической прочности продукта, незначительной смолистостью и большой распространенностью. Иногда применяют лиственные породы: осину, тополь, бук. Однако такая целлюлоза обычно применяется в производстве бумаги в виде добавок к еловой целлюлозе, так как длина волокна у лиственных пород меньше, чем у хвойных.

Для производства целлюлозы древесина применяется только в окоренном виде. Окорка может быть осуществлена при заготовке баланса или перед непосредственным поступлением его в производство.

Поступающую на производство древесину на рубительных машинах измельчают в щепу длиной 15—20 и толщиной 4—6 мм. Так как рубительная машина не дает щепы одинакового разме-

ра, необходимо ее отсортировать для удаления мелочи и более крупных частей, иначе мелкая щепа сварится быстрее крупной и даст перевар с уменьшенным выходом целлюлозы, в то время как слишком крупная щепка не успеет свариться и получится сорная неоднородная целлюлоза.

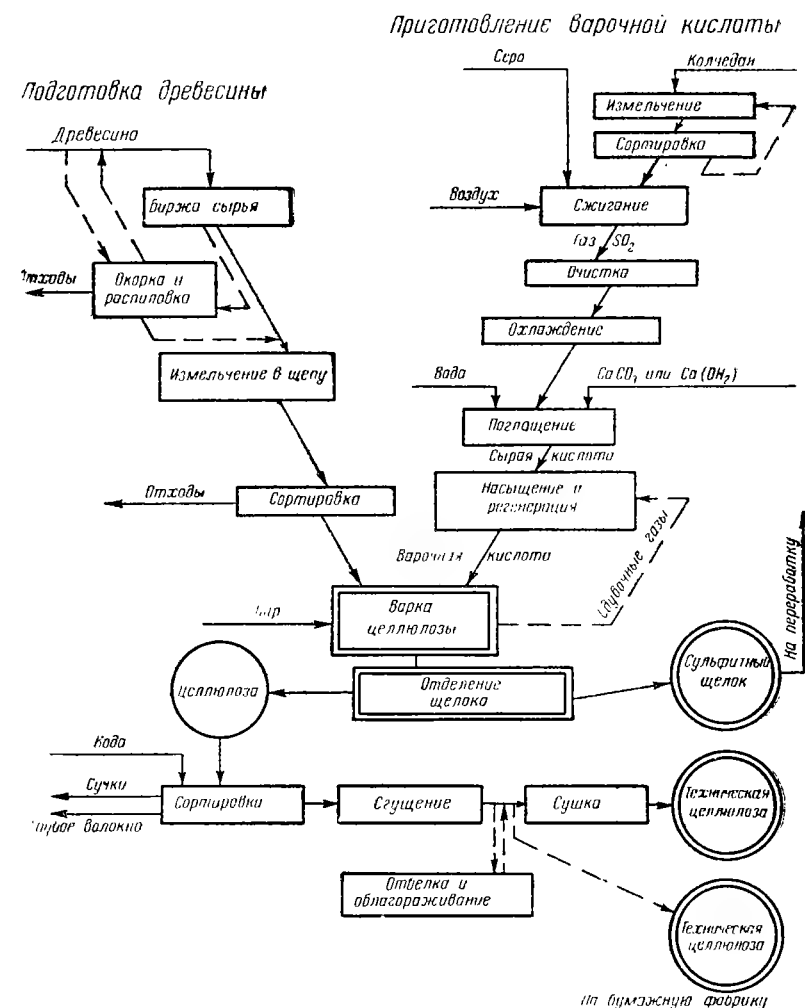


Рис. 99. Общая схема производства сульфитной целлюлозы

Отсортированную щепу элеватором или пневматически загружают в запасные хранилища — бункера, расположенные над варочными котлами. Емкость бункера должна соответствовать или быть больше объема варочного котла.

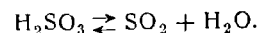
Приготовление варочной кислоты

Для сульфитной варки целлюлозы применяется варочная кислота, которую готовят непосредственно на каждом целлюлозном заводе в кислотном цехе.

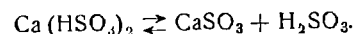
Варочная кислота представляет собой водный раствор сернистого ангидрида и бисульфита кальция, т. е. в общем виде



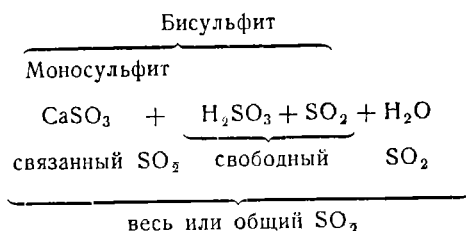
Растворы сернистого ангидрида в воде можно рассматривать как нестойкую сернистую кислоту



В то же время и бисульфит кальция может быть представлен как моносульфит CaSO_3 и сернистая кислота

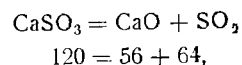


Таким образом, состав варочной кислоты может быть изображен в следующем виде:



Количество свободной сернистой кислоты определяется как сумма свободно растворенного SO_2 плюс половина SO_2 , связанного в бисульфите. Часть SO_2 , находящуюся в моносульфите, называют связанным SO_2 . Поэтому состав варочной кислоты всегда выражают не в процентном содержании H_2SO_3 или $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, а в виде содержания CaO (основания) и SO_2 , причем SO_2 рассматривают как «весь» или «общий» SO_2 , находящийся в растворе, независимо от наличия основания.

Содержание основания в расчете на CaO колеблется от 0,7 до 1,2%, чаще 0,9—1,0%. Соответственно с этим, поскольку

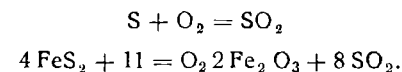


содержание связанного SO_2 будет 0,8—1,35%, чаще 1,02—1,15%. Применяемая варочная кислота содержит общего SO_2 от 4 до 6%, а иногда и больше. Таким образом, свободного SO_2 в ней содержится 3—5%. Следует различать состав варочной кислоты, идущей непосредственно на варку, и сырой, или турменной, кислоты, приготовленной в кислотном цехе. Из варочных котлов

в процессе варки сдувается значительное количество (свободного) не вступившего в реакцию SO_2 . Эти сдувки поступают в сырую кислоту, нагревая ее и дополнительно насыщая SO_2 . Поэтому рабочая варочная кислота всегда будет крепче той, которая приготовлена в кислотном цехе. В последнее время промышленность переходит на варку в крепкой кислоте (до 10% общей SO_2).

Варочную кислоту получают в несколько стадий. Сначала при сжигании серы или серного колчедана получают сернистый ангидрид — газ. Его очищают от механических и некоторых химических примесей, после чего направляют на получение сырой кислоты путем поглощения его водой в присутствии известняка или извести, образующей бисульфит.

Серу или колчедан сжигают в специальных печах. Сернистый ангидрид при сжигании серы или колчедана образуется по реакциям



Из формулы следует, что из 11 объемов кислорода, участвующего в реакции, получается 8 объемов SO_2 , остальные 3 объема расходуются на образование огарка. Таким образом, из 21%

объемной части кислорода воздуха получится $\frac{8 \cdot 21}{11} = 15,3\%$

объемной части SO_2 . Общий объем полученной газовой смеси будет состоять из 79 частей азота и 15,3 части SO_2 , а всего из 94,3 объемной части. Максимально возможное процентное содержание SO_2 в газовой смеси составит

$\frac{15,3}{94,3} 100 = 16,2\%$. Однако

в связи с тем, что для горения колчедана приходится расходовать избыток воздуха, концентрация SO_2 в газе снижается до 9—11% (объемн.), что очень затрудняет получение крепкой варочной кислоты. Получающийся газ имеет температуру 500—1000°. Перед поглощением газ необходимо охладить до температуры не выше 30—40° и очистить от механического уноса, частично образовавшегося при горении колчедана или серы, селена, сублимированной серы, соединений мышьяка и других примесей.

Применяются различные варианты очистки и охлаждения газа. Эти операции можно чередовать. Способы очистки и охлаждения газа следующие:

а) непосредственно за колчеданными печами устанавливают пыльные камеры для очистки газов от механических примесей, а охлаждается газ на поверхностных холодильниках;

б) горючие газы пропускают через электрофильтры, где они очищаются от механических примесей, а затем подвергают охлаждению;

Растворимость SO_2 в воде в зависимости от температуры воды и концентрации газа

Температура воды в °C	Количество SO_2 в 2/100 г раствора при концентрации SO_2 в газе в % (объемн).					
	100	20	16	14	12	10
0	22,8	4,59	3,67	3,21	2,75	2,29
10	16,2	3,28	2,62	2,30	1,97	1,64
12	15,1	3,06	2,45	2,14	1,84	1,53
14	14,0	2,85	2,28	1,99	1,71	1,42
18	12,1	2,48	1,98	1,73	1,49	1,24
20	11,3	2,31	1,84	1,61	1,39	1,15

Пример. Содержание CaO в кислоте 0,85%, следовательно, связанного SO_2 в моносulfите будет $\frac{0,85 \cdot 64}{56} = 0,975\%$, а в бисульфите 1,95%. При температуре воды 10° и концентрации SO_2 в газе 14%, согласно табл. 38, растворяется SO_2 в воде — 2,3%, плюс в бисульфите — 1,95%, в кислоте — 4,25% всего SO_2 . В том числе свободной $2,3 + 0,975 = 3,275\%$ или 77% от всего SO_2 .

При повышении температуры увеличивается количество CaO в кислоте и уменьшается содержание свободного SO_2 . Варочная кислота с низким содержанием SO_2 и высоким содержанием извести неблагоприятно влияет на некоторые процессы сульфитной варки целлюлозы и особенно на содержание сбраживаемых сахаров в сульфитном щелоке.

Обычно приходится для питания турм пользоваться артезианской водой или охлаждать ее на специальных холодильных установках. Оптимальной температурой воды считается 10—12°.

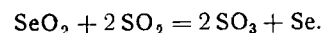
Варка сульфитной целлюлозы

Сульфитную целлюлозу варят в специальных варочных котлах, куда помещают подготовленную щепу и заливают ее варочной кислотой. Обычный варочный котел — периодически действующий аппарат, обогреваемый острым, иногда глухим паром. Объем варочных котлов, наиболее распространенных в настоящее время, составляет 200, 280, 320 м³.

На рис. 100 показан общий вид типового варочного котла. Внутренняя поверхность стальных котлов защищается от корродирующего действия варочной кислоты специальной кислотостойкой обмуровкой. В последнее время начинают применять котлы из биметаллических материалов: основа — обычная сталь и внутренний слой — кислотоупорная сталь (металл по металлу).

в) газы направляют в промывалки, где газ одновременно и очищается от механических примесей, и охлаждается до температуры 60—70°; из-за малой растворимости SO_2 в воде при указанной температуре потери газа с промывной водой невелики, а SO_3 из газа практически полностью поглощается водой.

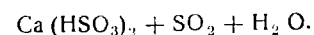
Крайне нежелательным загрязнителем газа является селен. Это постоянный спутник серы, особенно в колчеданах. При сжигании он, подобно сере, образует селенистый ангидрид SeO_2 , представляющий собой твердое тело с температурой плавления 340°. В газовой смеси селен присутствует в виде SeO_2 и легко восстанавливается до металлоида, окисляя сернистый ангидрид



Проникновение селена в варочную кислоту может серьезно нарушить варку целлюлозы, так как его окисляющее действие проявляется даже при самых ничтожных концентрациях.

Мокрый электрофильтр является эффективным очистным аппаратом для очистки газа от селена. Охлаждают газ во всех случаях при помощи поверхностных холодильников.

Варочную кислоту на целлюлозных заводах получают двумя способами, отличающимися один от другого характером применяемого основания для получения раствора бисульфита кальция. Для этой цели может быть использован известняк или гашеная известь в виде известкового молока. В первом случае поглощение газа осуществляется в специальных башнях, или турмах, наполненных известняком, поэтому данный метод и называется башенным или турменным. Во втором случае поглощение газа осуществляется путем его контакта с известковым молоком; этот способ носит название известкомолочного. В обоих случаях основные химические реакции остаются одинаковыми. В них участвуют SO_2 — газ, вода и реагент, содержащий кальциевое основание. Сначала как промежуточная форма образуется моносulfит кальция, который в избытке сернистого газа в водной среде дает растворимый в воде бисульфит. Но так как поглощение газа происходит не только путем его химического связывания, но и растворением в воде, состав кислоты будет следующий:



Получаемую кислоту собирают в сборники-цистерны, откуда затем перекачивают в варочное отделение целлюлозного завода. Состав кислоты в значительной степени будет зависеть от температуры орошающей воды, так как растворимость SO_2 в воде зависит от ее температуры и парциального давления или концентрации газа. В табл. 38 показана растворимость SO_2 в воде при температурах от 0 до 20°. Из данных видно, насколько крепче кислота, полученная при низких температурах поглощающей воды.

Поскольку поглощение газа происходит в присутствии основания, то за счет образующегося бисульфита растворимость всего SO_2 повысится в соответствии с содержанием CaO в кислоте.

В верхней и нижней части котла имеются горловины со штуцерами. Верхняя служит для наполнения котла щепой и закрывается крышкой, закрепляемой болтами. Основное назначение нижней горловины — выгрузка массы по специальному трубопроводу в резервуары (счежи). К верхней горловине при помощи системы тройников подключаются коммуникационные трубы для подачи варочной кислоты и воды, отвода сдувочных газов, сообщения с атмосферой, подачи пара для пропитки.

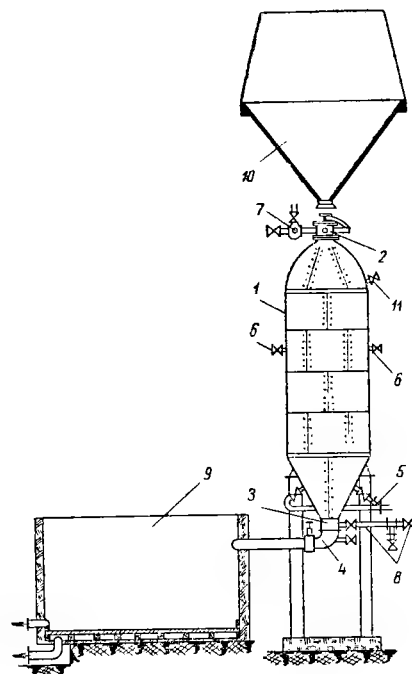


Рис. 100. Общий вид варочного котла с бункером и счежей:

1 — корпус котла; 2 — верхняя горловина; 3 — нижняя горловина; 4 — труба для выпуска массы; 5 — ввод пара; 6 — контроль и отбор проб; 7 — верхние коммуникации; 8 — нижние коммуникации; отбор щелока; 9 — счежа для вымывки; 10 — бункер для щепы; 11 — штуцер для отвода жидкости

В нижней горловине имеются штуцеры для отбора щелока, а также для подачи варочной кислоты и воды. Штуцеры установлены также и в корпусе варочного котла: в верхней части для перепуска избыточной жидкости, внизу для подачи пара, а иногда и для отбора щелока. В центре котла имеются штуцеры для отбора проб целлюлозы и щелока и присоединения контрольно-измерительных приборов, предназначенных для измерения температуры и давления.

Для более полного использования объема котла применяются два способа уплотнения щепы: паровой и воздушный. В момент заполнения котла параллельно со щепой в котел подают струю пара или воздуха и щепы с силой вдувается в котел. Одновременно с этим из котла через боковые штуцеры выводится паровоздушная смесь. Уплотнители увеличивают плотность заполнения на 20—30%, что сокращает расход

пара и кислоты на варку и увеличивает выход целлюлозы с кубометра емкости котла и концентрацию растворенных органических веществ в сульфитном щелоке.

Техническая целлюлоза в зависимости от ее дальнейшего назначения имеет различную степень делигнификации, или степени провара, и характеризуется показателем жесткости. Этот показатель по существу эквивалентен содержанию остаточного лигнина в сваренной целлюлозе. Очевидно, режим варки для

получения того или иного сорта целлюлозы будет различным и окажет влияние на состав и свойства сульфитных щелоков.

При содержании в целлюлозе примерно до 2% лигнина ее называют мягкой. Это — лучшие сорта, легко подвергающиеся в дальнейшем отбелке. При содержании лигнина 2—3,5% целлюлозу называют средней жесткости, при содержании лигнина 3,5% и выше целлюлоза считается жесткой. Эти сорта обычно не отбеливают. Лучшие сорта мягкой целлюлозы, идущие на химическую переработку, называют вискозной целлюлозой. Жесткость целлюлозы выражается в условных единицах — градусах жесткости, которые соответствуют расходу какого-либо окислителя на реакцию с оставшимися в технической целлюлозе лигнином и другими примесями.

В нашей практике принято для выражения жесткости целлюлоз применять условное, но весьма определенное понятие — расход 0,02н. раствора перманганата на 1 г абсолютной сухой технической целлюлозы.

Характеристика целлюлоз по степени жесткости, содержанию лигнина и выходу представлена в табл. 39.

Продолжительность варки зависит от сорта вырабатываемой целлюлозы, состава варочной кислоты и конечной температуры. Обычно процесс варки длится 6—12 часов. Его можно разделить на два периода: подогрев и собственно варка.

Таблица 39

Характеристика целлюлоз

Сорт целлюлозы	Перманганатное число	Содержание лигнина в %	Выход целлюлозы в % от древесины
Очень мягкая (вискозная)	25— 45	1,0—1,2	43
Мягкая	45— 60	1,2—1,7	46
Средняя	60— 80	2,0—3,0	48
Жесткая	80—120	3,5—5,0	50
Очень жесткая	120—140	5,5—6,5	52

Подогрев протекает при повышении температуры до 105—110°. В этот период щепы пропитывается кислотой и равномерно прогревается. При достижении указанной температуры дальнейший подъем ее на некоторый период задерживают. После этого начинают дальше поднимать температуру до конечной (135—150°) и после некоторой стоянки варка заканчивается. В этот период переходят в раствор производные лигнина и происходит основной гидролиз гемицеллюлоз.

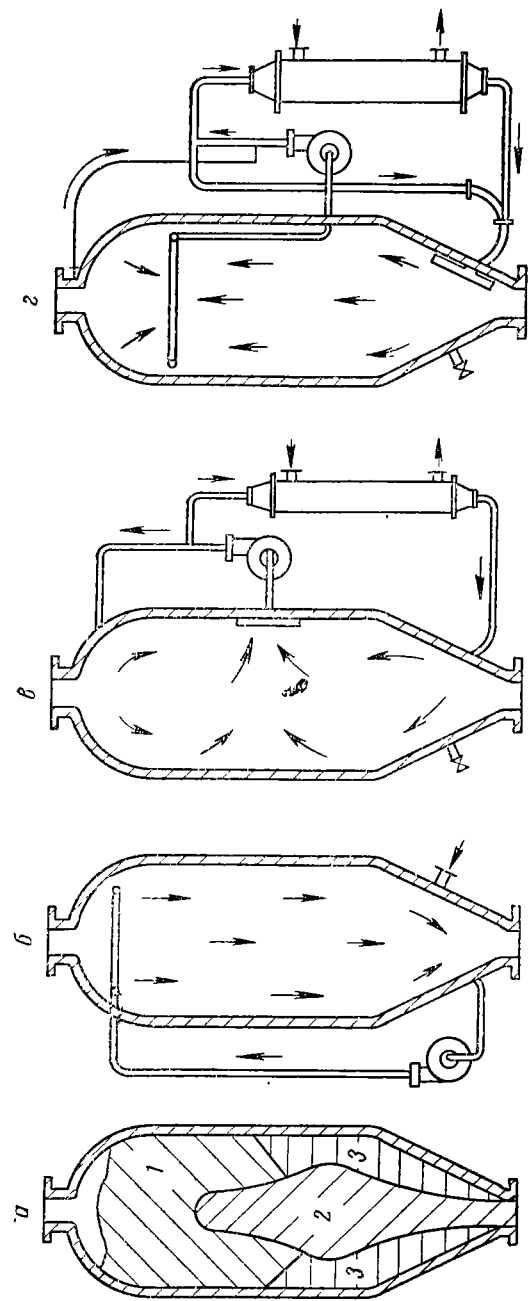


Рис. 101. Варка сульфитной целлюлозы:

а — неравномерный провар массы в котле; 1 — нормально переваренная масса; 2 — сильно переваренная масса; 3 — недодар; б — принудительная циркуляция сверху вниз с прямым обогревом; в — принудительная циркуляция сверху вниз с засосом газа; г — принудительная циркуляция сверху вниз с засосом газа; д — принудительная циркуляция сверху вниз с засосом газа

При большом объеме котла равномерно варить всю массу щепы довольно трудно не только потому, что температура в различных слоях различна, но неодинакова также и крепость кислоты по высоте котла. Пример неравномерного провара массы в котле показан на рис. 101, а. Это можно в значительной мере устранить, применяя принудительную циркуляцию жидкости в котле при помощи циркуляционных насосов. Они забирают жидкость в одной точке котла и подают в другую часть. Здесь возможны различные варианты циркуляции: снизу вверх, сверху вниз, из центра вниз и вверх и другие (рис. 101, б, в).

Наличие искусственной циркуляции позволяет осуществлять обогрев жидкости через выносные подогреватели, включенные в систему циркуляции (рис. 101, в). Встречаются также комбинированные системы с прямым и непрямым обогревом.

Принудительная циркуляция, обеспечивая хороший провар щепы, увеличивает выход целлюлозы из древесины и улучшает ее механические свойства, снижает расход пара и ускоряет варку. Принудительная циркуляция позволяет также вести варку при большом уплотнении щепы в котле. Непрямой обогрев и большая степень уплотнения позволяют получить сульфитный щелок с более высокой концентрацией органических веществ и сахаров, что очень важно при их дальнейшей переработке.

Целлюлозу варят по определенному температурному графику. Принципиальный график варки приведен на рис. 102, а. В зависимости от сорта вырабатываемой целлюлозы применяются различные температурные режимы, значительно различающиеся между собой (рис. 102, б).

Среди возможных вариантов крайними будут так называемые быстрые и замедленные варки. В первом случае (кривая 1) конечной температуры достигают в относительно короткий срок и поддерживают ее наиболее высокой (до 150—155°). Такие режимы обычно применяются для варки жестких целлюлоз. Напротив, варки мягких и вязких целлюлоз характеризуются растянутым процессом при относительно низкой конечной температуре (135—140°). Кроме активного времени, затрачиваемого на варку, в полный оборот котла входит время на операции загрузки щепы, подачи кислоты, спуска газа, разгрузки котла. Из общего оборота котла активное время варки составляет 65% и 35% времени расходуется на операции вспомогательного характера.

По окончании варки частично или полностью сдувается газ и содержимое котла выгружается в сцеху.

Излишки сернистого ангидрида и часть жидкости путем сдувок парогазовой смеси и оттяжек отводят из варочных котлов в регенерационную систему. Основная задача регенерации — укрепление варочной кислоты и повышение ее начальной температуры. Применяются различные варианты регенерации, из которых мы рассмотрим принципиальную схему горячей двухступенчатой регенерации (рис. 103).

По данной схеме работают две регенерационные цистерны под разными давлениями: первая при 3 атм, вторая при 1,5 атм. Сырая башенная кислота

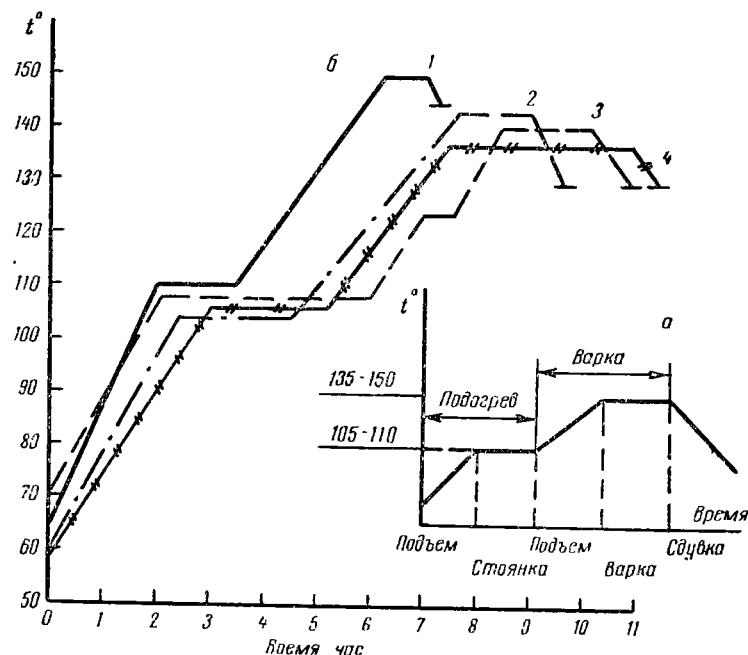


Рис. 102. Температурный режим варки целлюлозы:
а — принципиальный график; б — примеры различных варок: 1 — быстрая варка; 2 и 3 — обычные средние варки; 4 — мягкая варка

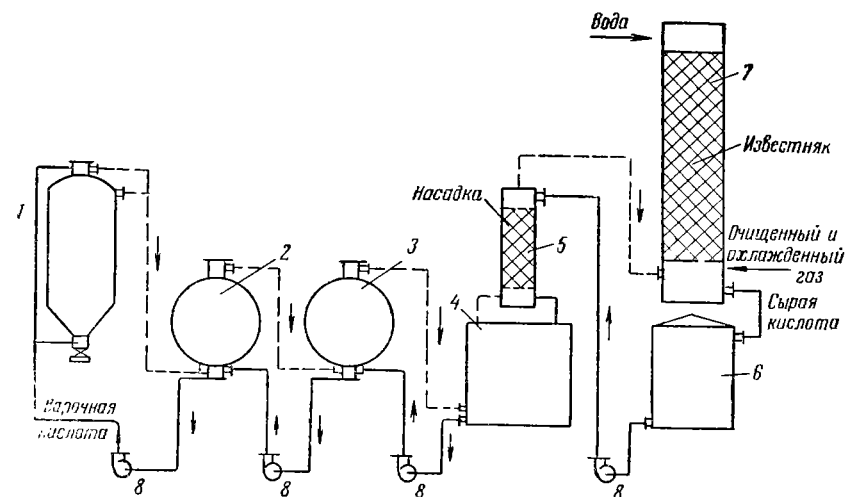


Рис. 103. Принципиальная схема горячей двухступенчатой регенерации:
1 — варочный котел; 2 — цистерна высокого давления; 3 — цистерна низкого давления; 4 — поглотительный бак; 5 — колонка; 6 — сборник сырой (турменной) кислоты; 7 — турма; 8 — насосы

поступает в цистерну низкого давления, куда направляется для поглощения избыточный газ из цистерны высокого давления. Последняя и служит резервуаром, из которого поступает на варку готовая варочная кислота. Случайные газы поступают из котла в нижнюю часть первой цистерны, где большая часть SO_2 поглощается кислотой. Избыточные газы подают во вторую цистерну, также наполненную кислотой, а из нее в сборник башенной кислоты. Над сборником кислоты установлена скрубберная колонка с деревянной или керамиковой насадкой. Через эту колонку наполняют сборник холодной башенной кислоты, которая поглощает избыточный газ. Непоглощенный газ из колонки направляется в башню.

Химические процессы при сульфитной варке целлюлозы

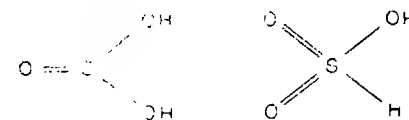
Все довольно сложные процессы, происходящие при сульфитной варке, хотя они и протекают одновременно, можно подразделить на следующие: а) собственно делигнификация древесины, т. е. растворение лигнина; б) побочные окислительно-восстановительные процессы и образование вторичных продуктов; в) гидролиз гемицеллюлозы и образование сахаров в щелоке; г) образование органических кислот и другие частные реакции. По установившемуся взгляду на процесс сульфитной варки, делигнификация древесины может быть как бы разделена на два периода:

- 1) образование твердой лигносульфоновой кислоты в результате присоединения к лигнину свободного SO_2 и бисульфита;
- 2) переход лигносульфоновой кислоты в раствор в результате ее гидролиза при повышении температуры реакции.

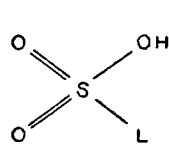
Сернистая кислота, проникая в древесину, присоединяется к лигнину, что приводит к резкому падению содержания SO_2 в варочной жидкости в первый период варки и снижению активной кислотности раствора с $\text{pH} = 1,7-1,8$ до $\text{pH} = 2,5-3$.

То, что в процессе сульфитной варки лигнин древесины присоединяет к себе сульфогруппу, после чего в виде лигносульфоновой кислоты переходит в раствор, было давно установлено. Однако механизм присоединения H_2SO_3 к лигнину, как и механизм растворения образующейся лигносульфоновой кислоты, до сих пор еще недостаточно изучен, что прежде всего является следствием недостаточной изученности строения лигнина.

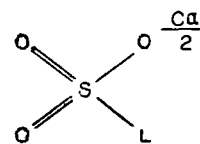
В общем виде реакция сернистой кислоты или бисульфита с лигнином может быть рассмотрена, исходя из строения самой сернистой кислоты, которая имеет две формы строения — с четырёх- и шестивалентной серой:



Учитывая большую реакционную способность атома водорода, непосредственно связанного с серой, присоединение сернистой кислоты к лигнину структурно можно представить в виде:

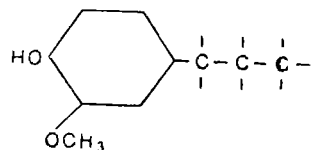


Лигносульфоновая кислота



Лигносульфонат кальция

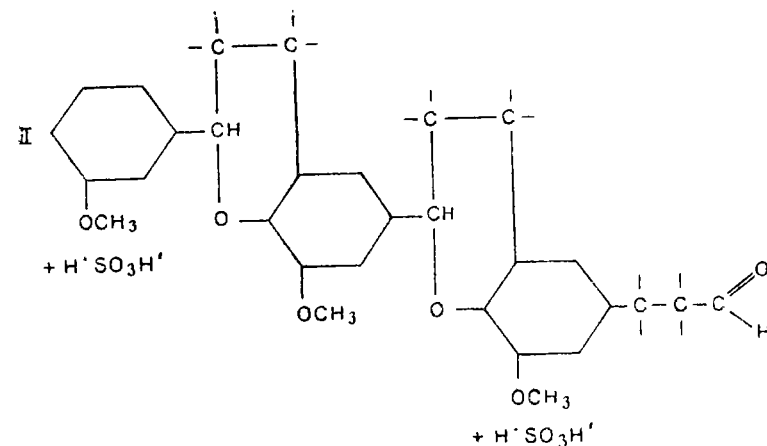
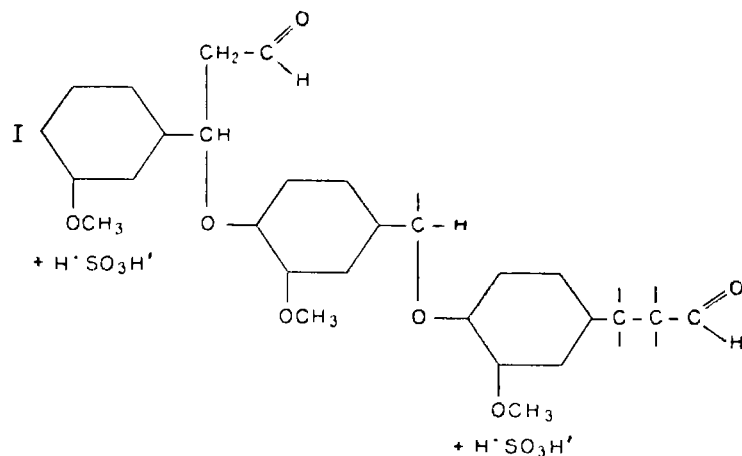
Всеми признано, что элементарное ядро лигнина представляет собой гваяциловый остаток, так как близко совпадает по своим свойствам с такими соединениями, как гваякол, эвгенол, ваниль и другими подобными фенолами гваяцилового расположения. Возможной формой строения элемента лигнина является производная α -фенилпропана.



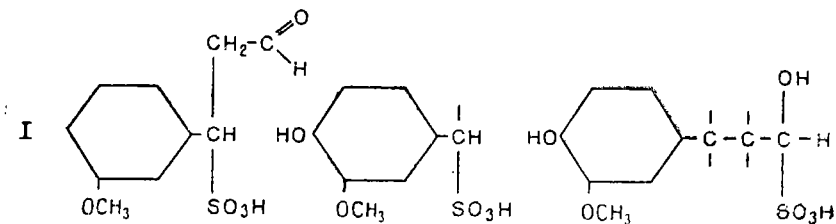
Вопрос о характере связей отдельных элементов лигнина пока остается открытым, однако процесс сульфитирования лигнина можно себе схематично представить.

В порядке рабочей гипотезы признается наличие двух типов связей между ароматическими ядрами лигнина: через кислородный мостик (схема I) и путем дополнительной конденсации через сплошную углеродную цепь (схема II).

Вопрос о боковых алифатических группах в данном случае не имеет значения, однако наличие карбоксильных элементов признается обязательным. Положение их на схемах приведено условно.

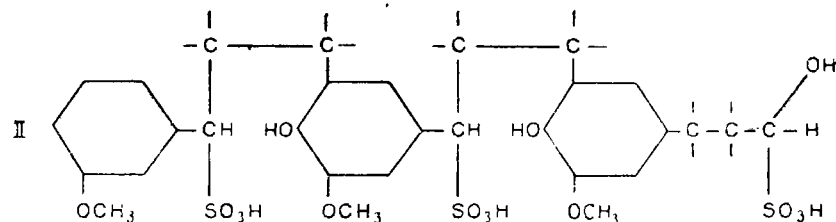


Исходя из строения лигнина, можно представить себе процесс сульфитирования следующим образом. При действии варочной кислоты на лигнин разрывается кислородный мостик и ион HSO_3 становится к углероду жирной цепи, а H^+ -ион с кислородом ароматического ядра образует фенольный гидроксил.



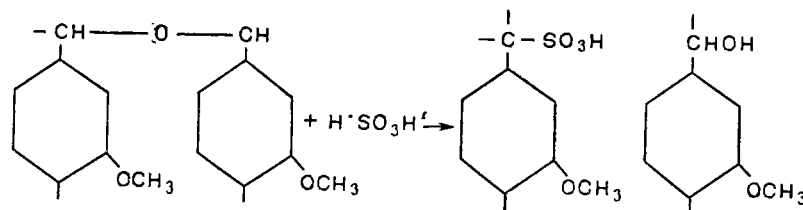
Прочносвязанная

Легкоотщепляемая



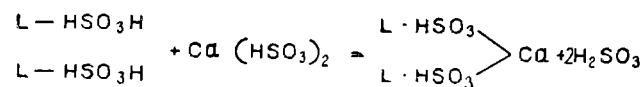
В связи с этим сернистая кислота с лигнином может давать весьма прочные соединения — лигносульфоновые кислоты, а также соединения легкораспадающиеся, когда кислота или бисульфит присоединяются к альдегидной группе. Так и говорят обычно — прочносвязанный SO_2 , легкоотщепляемый или слабосвязанный SO_2 .

Такая схема рассмотрения химической стороны сульфитирования лигнина весьма удобна. Однако о ней существуют весьма веские критические замечания: одно из них то, что в сульфитированном лигнине не обнаруживается достаточного увеличения фенольных гидроксидов. В соответствии с этим предлагается другой вариант кислородной связи, через жирные боковые цепи, и соответственно процесс сульфитирования в другой форме:



В конечном итоге и это приводит к получению схемы принципиального строения лигносульфоновой кислоты.

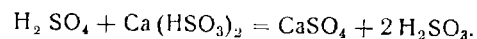
В первый период варки образуется нерастворимая лигносульфоновая кислота в твердой фазе, но уже и в этой форме она сильно ионизована и при дальнейшем повышении температуры начинает переходить в раствор. Как более сильная кислота, она начинает вытеснять кальций из бисульфита и нейтрализуется, образуя растворимую кальциевую соль с выделением свободной сернистой кислоты:



Свободная лигносульфоновая кислота при высокой температуре конденсируется и осмоляется. Отделить продукты конденсации лигносульфоновой кислоты от волокон целлюлозы невозможно. Такой случай в производстве носит название «черная варка».

Бисульфит является основным источником ионов HSO_3^- , надлежащая концентрация которых в растворе необходима для полноты сульфитирования, исключаяющей конденсацию лигнина.

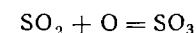
Таким образом, количество основания в варочной кислоте должно быть достаточным для связывания всей лигносульфоновой кислоты и серной кислоты, неизбежно образующейся в процессе варки в результате одновременно протекающих окислительно-восстановительных процессов. Реакция серной кислоты с бисульфитом также приводит к образованию нейтрального сульфата и выделению свободной сернистой кислоты:



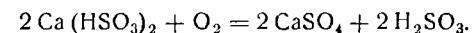
Следовательно, буферное действие бисульфита, с одной стороны, предупреждает конденсацию лигнина, с другой же, — нейтра-

лизует сильные кислоты, исключает возможность гидролиза целлюлозы.

Причиной перехода SO_2 в SO_3 является не только прямое окисление за счет кислорода воздуха, содержащегося в верхней части котла и в порах щепы, что можно представить весьма просто:

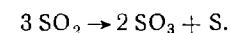


или



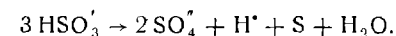
Наличие свободного кислорода не может объяснить появление в растворе довольно значительного количества серной кислоты. Ответ на это следует искать во внутренних окислительно-восстановительных реакциях, обычно идущих под каталитическим действием различных примесей в самой варочной кислоте и образующихся при варке продуктов.

Так, содержащийся в колчедане селен при плохой очистке газа попадает в варочную кислоту в свободном виде или в виде селенистой кислоты и, резко нарушая ход процесса, способствует реакции окисления SO_2 с выделением активной свободной серы

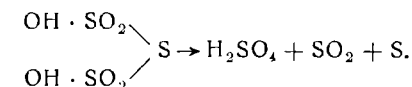


Содержание селена в варочной кислоте в количестве 0,1 мг на 1 л уже сказывается отрицательно на варке, а содержание 0,2 мг на 1 л недопустимо.

Не только селен активизирует эту реакцию, но и выделившаяся сера, а также другие примеси. В общем виде, по Форстеру, окислительно-восстановительная реакция сернистой кислоты или ее солей идет по уравнению



Уравнением легко доказывается возможность образования иона SO_4^{2-} , но свободная сера, естественно, выпасть не будет. Ее появление приводит к образованию полиотионовых кислот, которые в свою очередь вновь разлагаются на SO_2 , SO_3 с выделением серы

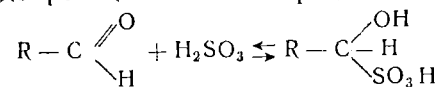


Для замедления этого процесса нужна высокая кислотность щелока и по возможности низкое содержание основания.

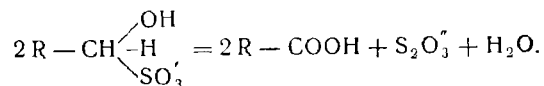
Сернистая кислота присоединяется к альдегидным группам лигнина, сахаров и других присутствующих в щелоке соединений альдегидного характера (фурфурол, метилглиоксаль, ацетальдегид).

Такие альдегидбисульфитные соединения нестойкие, и количество их зависит от состояния варочного процесса: температуры, кислотности, концентрации бисульфита и др.

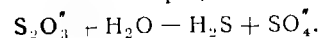
В общем виде реакцию можно представить в такой форме:



Сернистую кислоту, присоединившуюся к альдегидным группам, называют легкоотщепляемой или слабосвязанной. Сахаробисульфитные соединения в процессе варки могут образоваться (вследствие окисления сахаров до альдоновых кислот) тиосульфаты:



Этот процесс зависит от концентрации ионов бисульфита и усиливается при высоком содержании основания в варочной кислоте. При варке тиосульфат также разлагается не только с образованием политионатов серы, но и по другой схеме:



В этом случае опять образуется серная кислота.

Из всего сказанного следует, что помимо основной реакции — сульфитирования лигнина — сернистая кислота расходуется на образование других серусодержащих соединений, окисляясь до серной кислоты и восстанавливаясь до тиосульфатов и серы, а также образуя нестойкие альдегидбисульфитные соединения.

Вся сернистая кислота во время варки расходуется на образование серной кислоты, политионатов и тиосульфатов (до 20%), слабо связывается с альдегидными группами лигнина, углеводов и др. (до 20—30%) и прочно связывается с лигнином, образуя лигносульфоновую кислоту (50—60%). Кроме того, в щелоче всегда остается некоторое количество неизрасходованной сернистой кислоты и бисульфита.

Рассмотрим один пример распределения и расхода серы при сульфитной варке целлюлозы на конечной стадии процесса. Данные приводятся по расходу серы на 100 г древесины. При этом выход целлюлозы составлял 53% (табл. 40).

Отсюда видно, что общий расход серы, не считая неизрасходованную оставшуюся в щелоче, составил $(6,14 : 53) 100 = 116$ кг на 1 т абсолютной сухой целлюлозы.

В среднем принимается расход серы на варку — 100 кг на 1 т целлюлозы. Однако в производственных условиях он может быть снижен до 66—70 кг и, напротив, в отдельных случаях возрастает до 130 кг.

Образование сахара в процессе сульфитной варки целлюлозы

Кислота (H⁺-ионы) и высокая температура на протяжении всего варочного процесса создают условия для реакции гидролиза полисахаридов древесины. Однако в отличие от гидролиза растительных тканей разбавленными кислотами (см. главы 17

Таблица 40

Расход и распределение серы при сульфитной варке

Форма связи серы	В щелоче	В твердом остатке	Всего SO ₂	
			г/100 древесины	в %
Прочносвязанный SO ₂	2,47	0,66	3,13	51,0
Легкоотщепляемый SO ₂	1,52	0,02	1,54	25,0
Тиосульфаты	0,19	—	0,19	3,0
Политионаты	0,63	—	0,63	10,4
Серная кислота (сульфаты)	0,65	—	0,5	10,6
Всего израсходовано	5,46	0,68	6,14	100

и 18), преследующего цель полного гидролиза всех полисахаридов, включая и целлюлозу, в данном случае имеет место резко отличные условия гидролиза.

Присутствующий в варочной кислоте бисульфит (наличие основания) нейтрализует действие образующихся при варке сильных кислот: лигносульфоновой, серной и др. Поэтому гидролиз полисахаридов будет происходить под действием только ионов сернистой кислоты, которая по своему гидролитическому действию в 3—4 раза слабее серной. В то же время активная кислотность раствора в процессе варки все время изменяется, так как вначале понижается концентрация водородных ионов в связи с присоединением сернистой кислоты к лигнину, а затем вновь увеличивается за счет освобождения ионов бисульфита при переходе в раствор лигносульфоновой кислоты (рис. 104).

При таких условиях подвергаются гидролизу только гемицеллюлозы: маннан, глюкан, ксилан, галактан и др. Количество гемицеллюлоз, оставшихся с целлюлозой, будет зависеть от ее жесткости. На основании ряда исследований состав полисахаридов еловой древесины и их разделение на легко- и трудногидролизуемые фракции, а также ориентировочное содержание последних в технической целлюлозе разной жесткости приведены в табл. 41.

Теоретически по расчету можно было бы ожидать от 20 до 26% полисахаридов от веса древесины. Однако такого выхода сахара в щелоче практически никогда получить не удастся. Содержание сахара в щелоче почти вдвое меньше теоретического. Это объясняется рядом неизбежных причин. При определенных условиях сульфитной варки целлюлозы может иметь место неполнота гидролиза даже легкогидролизуемой части полисахаридов. Очевидно, процесс гидролиза будет происходить глубже при варке с крепкой кислотой и при более высокой конечной температуре даже независимо от сорта вырабатываемой целлюлозы.

Большое значение на выход сахара при варке имеют неизбежные процессы его распада.

Как уже было показано, в присутствии кислоты и при высокой температуре реакции происходит распад сахаров, пентозы разлагаются с образованием фурфурола, муравьиной кислоты, гексозы до оксиметилфурфурола и леволиновой кислоты. Кроме того, сахара образуют гуминовые вещества.

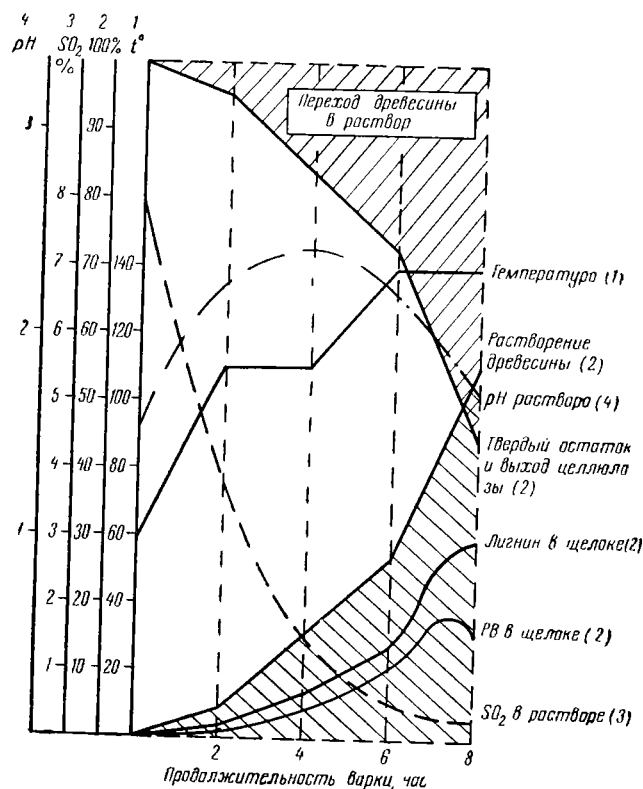


Рис. 104. Изменение состава древесины и сульфитного щелока в процессе варки

При стационарной варке целлюлозы образовавшиеся сахара в течение всего процесса также подвергаются разрушительному действию варочной кислоты. Пониженная (по сравнению с гидролизом разбавленной серной кислотой) и менее агрессивная температура уменьшает расход сахаров, однако сульфит кальция и сернистая кислота, вступающие в химические реакции с углеводами, способствуют их разрушению.

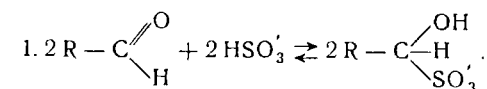
Таблица 41

Содержание полисахаридов в еловой древесине и их распределение при сульфитной варке целлюлозы

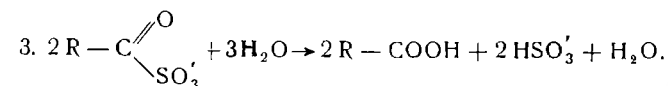
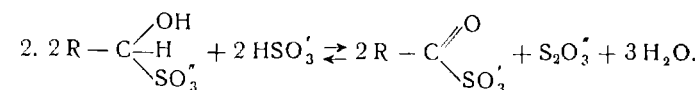
Компоненты	В древесине в %			Остается с целлюлозой (в % к древесине)		Растворяется при варке целлюлозы (по расчету)	
	всего	в том числе		жесткой	мягкой	жесткой	мягкой
		трудно-гидролизуемая фракция	легкогидролизуемая фракция				
Целлюлоза (химически чистая)	41,0	41,0	—	41,0	39,5	0,0	1,5
Полисахариды гемицеллюлоз:							
маннан	10,5	3,8	6,7	3,8	0,9	6,7	9,6
глюкан	6,9	—	6,9	—	—	6,9	6,9
галактан	1,0	—	1,0	—	—	1,0	1,0
фруктозан	1,2	1,2	—	1,1	0,4	0,1	0,8
ксилан	7,9	2,6	5,3	2,6	0,5	5,3	7,4
	27,5	7,6	19,9	7,5	1,8	20,0	25,7

Сернистая кислота и бисульфит, помимо основной реакции сульфитирования лигнина, вступают в реакцию присоединения с различными веществами альдегидного характера, к которым относятся и сахара. Последние окисляются до альдоновых кислот, а ионы бисульфита восстанавливаются до тиосульфата.

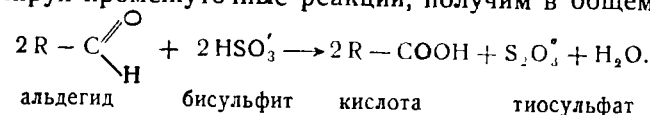
Схематично такую реакцию представляют в следующем виде: вначале образуется альдегидбисульфитное соединение



В избытке ионов бисульфита эти соединения претерпевают окислительно-восстановительный процесс, который приводит через кетосульфосоединение и гидролиз последних к окислению сахаров в альдоновые кислоты:



Суммируя промежуточные реакции, получим в общем виде:



Для шестиатомного сахара эта реакция выглядит следующим образом:

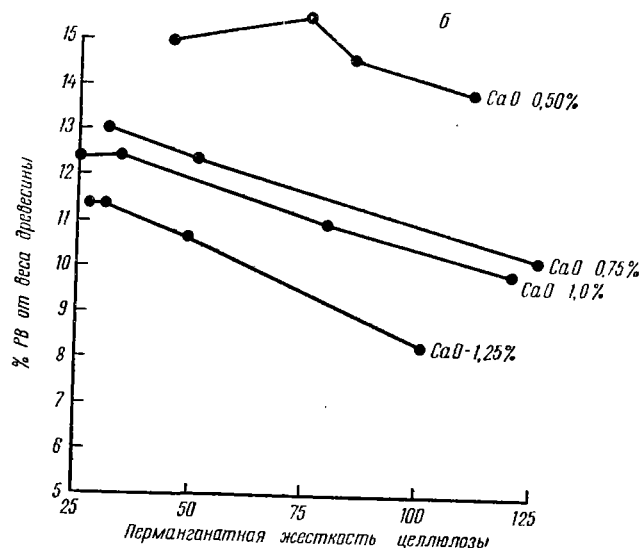
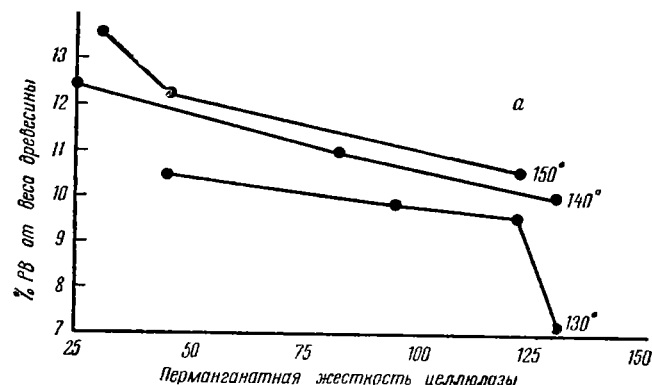
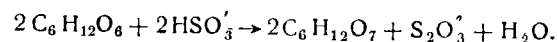


Рис. 105. Влияние концентрации CaO в варочной кислоте и конечной температуры варки на содержание РВ в сульфитном щелоке при получении целлюлоз различной жесткости:

а — влияние температур; б — влияние CaO

Этот процесс окисления сахаров катализируют ионы основания (особенно CA'') и замедляют ионы водорода. Отсюда следует, что наибольший распад сахаров будет иметь место при варках с кислотой, имеющей высокое содержание основания и низкую концентрацию свободной сернистой кислоты. Это явление наглядно иллюстрируется на диаграммах (рис. 105). Естественно, что на выходе сахара сказывается и жесткость целлюлозы, но как видно из рис. 105, даже при варке целлюлоз одинаковой жесткости выход сахара тем больше, чем ниже содержание основания.

Другим весьма существенным фактором, определяющим действительное содержание сахаров в щелоке является переход гемицеллюлоз в раствор в начале варки в полимерной форме, т. е. неполностью проинвертированной до простых моносахаридов. Такие продукты типа декстринов или олигосахаридов могут содержать до четырех остатков моносахаридов, обладают соответственно меньшей редуцирующей способностью и не усваиваются дрожжами. Поэтому даже в том случае, когда основой их является шестиатомный сахар — гексоза, они не являются сбраживаемым сахаром. К концу варки в связи с повышением температуры и кислотности среды процессы инверсии полисахаридов усиливаются и в отдельных случаях имеет место полный гидролиз растворенных полисахаридов. Все же, как правило, какая-то часть неинвертированного сахара всегда присутствует в конечном щелоке. Количество такого сахара также связано с условиями варки. Решающее действие, очевидно, оказывает количество свободной кислоты, температура, продолжительность варки, содержание основания, жесткость целлюлозы и т. д.

В табл. 42 показано, как (при прочих равных условиях) в зависимости от крепости варочной кислоты и жесткости целлюлозы изменяется содержание неинвертированного сахара в щелоке.

Таблица 42

Содержание общих, сбраживаемых и неинвертированных сахаров в щелоке (конечная температура 145°; гидромодуль — 6)

Состав кислоты, %		Целлюлоза		РВ в щелоке после варки, %		Инверсия щелока	
SO ₂	CaO	выход, %	жесткость в перманганатных единицах	всего общих	из них % сбраживаемых	РВ после инверсии	% неинвертированных РВ
3,8	0,84	48,0	68	2,05	55,0	2,60	26,8
4,1	0,84	47,1	48	2,25	63,5	2,60	15,5
4,5	0,84	45,2	36	2,98	66,0	3,17	6,4
4,8	0,84	45,0	28	3,07	68,0	3,17	3,3

Такая же картина наблюдается при варках с кислотой одинакового состава (по общему SO_2), но с различным содержанием основания (табл. 43).

Таблица 43

Содержание сахаров в щелоке в зависимости от содержания основания (кислота содержит 4,5% SO_2 , конечная температура варки 142—144°)

Сорт целлюлозы	Жесткость в перманганатных единицах	Содержание основания в варочной кислоте и РВ в щелоке					
		СаО—1,07%			СаО—0,75%		
		РВ	% сбраживаемых	% неинвертированных	РВ	% сбраживаемых	% неинвертированных
Жесткая	136—140	2,27	54,4	22,4	2,76	59,1	17,3
Средняя	75—86	2,28	57,6	12,4	3,10	62,5	6,6
Мягкая	30—36	2,60	68,1	0,0	3,18	68,2	0,0

Из табл. 42 и 43 видно, что процент неинвертированных сахаров снижается от жестких щелоков к мягким и количество полимеров в щелоках одинаковой жесткости тем выше, чем больше основания было в варочной кислоте.

Дополнительная инверсия сахаров неоднократно привлекала внимание исследователей. Однако следует признать, что эта операция не является рентабельной в промышленном масштабе.

Поскольку в процессе сульфитной варки постепенно повышается температура и кислотность, скорость растворения и гидролиз гемицеллюлоз, а также и содержание сахаров в щелоке являются непостоянными.

В табл. 44 показано, как изменяется состав сахаров в зависимости от времени и температуры варки.

Таблица 44

Изменение состава сахаров в щелоке при сульфитной варке еловой древесины

Время от начала варки в час. мин.	Температура в °С	Содержание сахаров в щелоке в %						
		общее	сбраживаемые	ксилоза	арабиноза	манноза	глюкоза	галактоза
1—00	55	0,1	—	—	0,1	—	—	—
2—00	70	0,3	—	—	0,3	—	—	—
2—30	85	0,6	—	—	0,6	—	—	—
4—00	100	0,9	0,1	0,1	0,1	—	—	0,1
5—00	125	1,4	0,2	0,4	0,8	—	—	0,2
5—30	125	2,6	1,2	0,6	0,8	0,6	0,3	0,3
6—30	125	3,1	1,6	0,8	0,7	0,7	0,5	0,4
7—30	125	3,5	2,0	0,9	0,6	0,8	0,7	0,5
8—30	125	3,4	2,1	0,8	0,5	0,8	0,8	0,5
9—20	125	3,2	2,0	0,8	0,4	0,7	0,9	0,4

Примечание. Состав кислоты: всего SO_2 —7,5%; СаО—0,9%. Жесткость целлюлозы 125.

В первый период варки образование сахара идет замедленно, причем главным образом в связи с гидролизом пентозанов. С повышением температуры наступает резкий подъем кривой сахарообразования и в раствор переходят сбраживаемые гексозы. Однако в зависимости от продолжительности варки и других условий может наступить такой момент, когда разложение сахара будет настолько интенсивным, что после достижения определенного максимума содержание сахаров в щелоке начнет понижаться.

Материальный баланс варки сульфитной целлюлозы, выхода целлюлозы, щелока, органических веществ и сахара

Количество сульфитного щелока в варочном котле к концу варки зависит от ряда факторов: от степени уплотнения щепы, количества кислоты, способа обогрева котла, степени сдувок газа и оттяжек жидкости, сорта вырабатываемой целлюлозы, наличия перепуска щелока из котла в котел и других причин.

Ниже рассматриваются основные положения, связанные с материальным балансом сульфитной варки на 1 м³ емкости варочного котла.

Установлено, что при свободной засыпке в варочный котел щепы 30%-ной влажности занимает только 0,35 м³ объема, остальная часть, т. е. 1—0,35 = 0,65 м³, остается свободной.

При уменьшении или увеличении влажности на 1% плотность укладки соответственно изменится на 0,5%.

Путем искусственного уплотнения плотность укладки щепы повышается на 20—30%. При 25%-ном уплотнении и при тех же прочих условиях объем щепы составит: 0,35 · 1,25 = 0,44 м³, а свободное пространство 1—0,44 = 0,56 м³. Однако количество кислоты определяется не только свободным объемом после заполнения котла щепой, но и объемом пор древесины, в которые впитывается варочная кислота.

Для абсолютно сухой древесины существует простая зависимость между объемом пор и удельным весом:

$$V = 100 \left(1 - \frac{m}{d} \right),$$

где:

V — объем пор в % от объема древесины;

m — удельный вес абсолютно сухой древесины при определенной влажности (древесина как физическое тело);

d — удельный вес древесного вещества; величина практически постоянная, равная 1,50—1,53 (удельный вес чистой целлюлозы 1,58, лигнина от 1,38—1,41%).

В среднем удельный вес древесины 0,4, т. е. 400 кг в 1 м³ древесины. Отсюда объем пор древесины составит

$$V = 100 \left(1 - \frac{0,4}{1,5} \right) = 73,4\% \text{ от объема древесины,}$$

или 0,35 · 0,734 = 0,265 м³/м³ котла. Из них при влажности 30% занято влагой

$$0,35 \frac{0,4 \cdot 30}{70} = 0,06 \text{ м}^3, \text{ или } 60 \text{ л.}$$

и воздухом $0,256 - 0,06 = 0,196 \text{ м}^3$, что составит к объему древесины

$$\frac{0,196}{0,35} \cdot 100 = 56\%.$$

Однако столь высокой впитываемости можно достичь лишь при условии полного удаления воздуха из щепы путем различных приемов вакуумизации. При применении горячей кислоты и парового уплотнения значительно повышается объем поглощаемой кислоты. Количество холодной впитавшейся кислоты составит около 15%, а горячей кислоты — 25—35% от объема древесины. Поэтому объем кислоты, подаваемой на 1 м³ котла, в нашем случае может составить:

для холодной кислоты при свободной насыпке:

$$650 + (350 \cdot 0,15) = 702,5 \text{ л};$$

для горячей кислоты при 25%-ном паровом уплотнении:

$$560 + (440 \cdot 0,25) = 670 \text{ л}.$$

Однако требуется оставить пространство для конденсата пара на варку. Примем в среднем расход пара 1,8 т/т воздушно-сухой целлюлозы. При среднем выходе абсолютно сухой целлюлозы с 1 м³ котла 76 кг количество пара, а следовательно, и конденсата на 1 м³ котла составит

$$\frac{1,8 \cdot 76}{0,88 \cdot 1000} = 155 \approx 160 \text{ кг}.$$

При подаче кислоты оставляют резерв для конденсата пара не на все его количество, а не более чем 50 л на кубометр, так как не весь пар поступает сразу и в процессе варки в результате сдувок и оттяжек жидкости освобождается место для полной конденсации пара.

Учитывая все вышесказанное, а также количество влаги, поступающей с древесиной, определяют количество жидкости в котле к концу варки.

Для первого случая (свободная насыпка без уплотнения)

$$702,5 + 60 - 50 + 160 - 110 = 762,5 = 763 \text{ л/м}^3.$$

Для второго случая (уплотнение на 25%, горячая кислота)

$$670 + 76 - 50 + 160 - 110 = 746 \text{ л/м}^3.$$

Эти данные положены в основу составления сводного материального баланса, приведенного в табл. 45, где расчитаны для варок трех видов целлюлозы: жесткой, средней и мягкой — без уплотнения и с 25%-ным уплотнением. Для расчетов приняты следующие показатели:

1. Количество загруженной абсолютно сухой древесины на 1 м³ котла:

1-й случай: без уплотнения $0,35 \cdot 400 = 140 \text{ кг}$;

2-й случай: с 25%-ным уплотнением $0,44 \cdot 400 = 176 \text{ кг}$.

2. Выходы целлюлозы от абсолютно сухой древесины: жесткая 50%, средняя 48%, мягкая 46%.

3. Количество растворенных органических веществ (перешло в щелок) в процентах от древесины:

$$100 - b - a,$$

где:

b — выход целлюлозы в %;

a — количество образовавшихся газообразных продуктов равно ~ 5%.

4. Выход сахаров в процентах от абсолютно сухой древесины: для жесткой 11,5%; средней 13%; мягкой 14,5%.

5. Общее количество РВ (с учетом неуглеводных, осаждаемых основным уксуснокислым свинцом): при жестком щелоке 9%, среднем 11%, мягком 14%.

6. Количество основания в варочной кислоте во всех случаях принимает 0,85%. С учетом разбавления кислоты в котле, в конечном щелоке содержание его снизится до 0,78—0,74%, что и определяет зольность щелока. Часть СаО образует серусодержащие соединения минерального характера, которые увеличивают зольность щелока до 1,2—1,3%.

В табл. 45 даны средние значения для всех разобранных шести случаев варки. Здесь были рассмотрены частные примеры, как видно, значительно отличающиеся друг от друга.

Приведенные показатели дают общую ориентировку для количественной характеристики варочного процесса. Совершенно очевидно, что могут появиться другие варианты, так как число сочетаний различных переменных факторов варки весьма велико.

Таблица 45

Материальный баланс

Показатель	Щелочью, л/т						Среднее значение
	мягкая (выход 4 %)		средняя (выход 48%)		жесткая (выход 51 %)		
	без уплот- нения, хо- лодная кислота	с уплот- нением, горячая кислота	без уплот- нения, хо- лодная кислота	с уплот- нением, го- рячая кислота	без уплот- нения, хо- лодная кислота	с уплот- нением, го- рячая кислота	
Количество жидкости к концу варки в л/м ³	763	746	763	746	763	746	—
Количество абсолютной сухой древесины на 1 м ³ котла в кг	140	176	140	176	140	176	—
Выход целлюлозы на 1 м ³ котла в кг	64,5	81,0	67,2	84,3	70,0	88,0	76,0
Количество щелока к концу варки на 1 т целлюлозы в м ³	11,6	9,2	11,3	8,8	10,8	8,45	10,0
Растворимость древесины на 1 м ³ котла за вычетом летучих в кг	71,5	90,0	69,0	87,0	66,5	83,5	—
Концентрация органических веществ в щелоке в %	9,4	12,1	9,05	11,7	8,75	11,1	10,3
Концентрация сухих веществ в щелоке в %	10,7	13,4	10,35	13,0	10,05	12,4	11,6
Выход сахара в % от древе- сины	14,5	14,5	13,0	13,0	11,5	11,5	—
Сахар на 1 м ³ котла в кг	20,5	25,6	18,2	23,0	16,1	20,3	—
Сахар на 1 т целлюлозы в кг	315	315	270	270	230	230	—
Концентрация сахара в ще- локе к концу варки в %	2,68	3,42	2,39	3,08	2,11	2,70	2,73
Концентрация общих РВ в %	3,12	3,97	2,68	3,50	2,32	2,98	3,1

Состав и свойства сульфитного щелока

На действующих предприятиях, в зависимости от имеющегося оборудования и условий варки, количество отбираемого щелока колеблется обычно от 8 до 11 м³ на 1 т целлюлозы при концентрации сухих веществ от 90 до 120 г/л. Состав щелока при этих условиях представлен в табл. 46.

Таблица 46

Состав щелока

Показатели	% в щелоке	% к сухому веществу
Содержание сухих веществ . . .	9—12	100
В том числе		
зольных элементов	1—1,2	10
Органическая часть	8—10,8	90
Лигнопроизводные	5,6 — 7,6	63
Углеводы	2,25— 3	25
Прочие вещества	0,15— 0,2	2
Всего	9—12	100

Подробный состав сульфитного щелока приведен ниже.

Состав сульфитного щелока

Компоненты щелока	Содержание в %
Летучие:	
сернистый ангидрид	0,06—0,26
ацетон	0,01—0,02
фурфурол и его гомологи	0,02—0,06
терпены	меньше 0,01
метанол	0,02—0,06
ванилин	следы
муравьиная кислота	0,04—0,09
уксусная кислота	0,26—0,42
общее количество летучих минеральных и органических веществ	0,4—0,9
Нелетучие минеральные вещества:	
CaO	0,35—1,00
MgO	0,01—0,40

Компоненты щелока	Содержание в %
SO ₂ , минерально связанный	0,25—0,45
Cl	0,0024
H ₂ SO ₄	0,12—0,60
SiO ₂	0,0002
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	0,001—0,012
Na; K	0,002
общее количество минеральных веществ	0,75—1,65
Органические нелетучие вещества:	
полисахариды	0,02—1,00
моносахариды	1,75—3,00
пентозы	0,65—1,20
гексозы	1,10—2,20
Лигносультфоновые кислоты	3,5 —5,50
Смолы и жиры	0,05—0,15
Таннины	2,9 —3,90
Общее количество органических веществ	8,0 —10,0
Общее количество сухих веществ	9,0 —15,0

Способы выгрузки массы из котла и отбор щелока

Сваренная целлюлоза должна быть выгружена из котла и тщательно отмыта от щелока. Выгружают целлюлозу в специальные резервуары — сцежи, в отдельных случаях вместе со щелоком. В других случаях — после отбора щелока из котла. Окончательно целлюлозную массу промывают водой от остатков щелока в сцежах. Для промывки требуется около 35 м³ воды на 1 т целлюлозы, тогда как щелока содержится в котле после варки всего 8—10 м³ на 1 т целлюлозы. Следовательно, промывка в котле привела бы к очень сильному разбавлению щелока. Поэтому весьма важно отделить щелок до промывки целлюлозы, чтобы сохранить его концентрацию.

Способ отбора щелока зависит от применяемого на целлюлозном заводе способа опораживания варочных котлов. В практике встречаются два способа: вымывка и выдувка. При вымывке давление в котле снижается примерно до 1,5 атм и свободно стекающий щелок самотеком (или при помощи насоса) поступает в сборный бак крепкого щелока. После этого в котел подается вода и все содержимое за счет собственного веса по спускной трубе вымывается в сцежу, расположенную ниже выходного отверстия варочного котла. При такой схеме отбора внутри котла

устанавливают фильтрующие устройства в виде кольцевой трубы с отверстиями, обычно располагая их в нижней конической части котла.

При выдувке давление в котле снижается до 2,5—3,5 атм и все содержимое котла выдувается по трубопроводу в ссечу. В этом случае ссеча расположена на одном уровне с котлом.

Главное преимущество выдувки — быстрое опоражнивание котла. Выдувка длится всего 12—15 мин, а вымывка 1,5—2 часа. Однако при выдувке в результате резкого изменения давления и вскипания воды внутри массы происходит разрыхление непроваренной щепы и сучков, а следовательно, засорение целлюлозы кострой.

При вымывке массы вследствие предварительного снижения давления и охлаждения массы водой сваренная щепа почти не нарушает своей структуры и в дальнейшем, после сепарирования, механически легко разделяется на тонкие волокна, непроваренные сучки и грубые волокна. Поэтому при опоражнивании варочных котлов вымывкой получают целлюлозу с меньшей сорностью, чем при выдувке.

Ссечи в обоих случаях принципиально между собой мало различаются. При выдувке вследствие большого парообразования ссечи делают закрытыми и снабжают вытяжной трубой, высота которой должна быть выше здания варочного цеха. При вымывке ссечи открытые. Ссеча представляет собой железобетонный, реже кирпичный или деревянный резервуар, емкость которого примерно в 1,5 раза превышает емкость варочного котла. Для каждого варочного котла, как правило, имеется своя ссеча. Рабочим элементом ссечи является ложное дно, расположенное на высоте 0,3—0,5 м от истинного. Под ложное дно стекают щелок и промывные воды. Ложное дно может быть изготовлено из фильтровальных плиток, из деревянных брусьев или из листов кислотоупорной стали с отверстиями. Как основной, так и ложный пол ссечи делается с уклоном в сторону выпуска щелока, промывной воды и целлюлозной массы.

Самым важным является вопрос о количестве отбираемого щелока

Выше указывалось, что количество щелока в варочном котле к концу варки зависит от многих условий и обычно составляет 8—11 м³ на 1 т сваренной целлюлозы. Волокнистая масса, находящаяся в котле, удерживает в среднем около 5 м³ жидкости, следовательно, свободно стекает только оставшееся количество.

Если принять количество щелока в котле 10 м³ на 1 т целлюлозы, то 50%, т. е. 5 м³, можно отобрать в неразбавленном виде, остальной щелок задерживается между пучками волокон и отдельными волокнами, а также в полостях клеток и клеточных стенках.

Количество жидкости, удерживаемое целлюлозой после выдувки ее в ссечу, больше, чем в котле, и составляет 7,5—8 м³ на

1 т целлюлозы. Это объясняется физическим состоянием волокнистой массы.

Механизм промывки может быть представлен в следующем виде. Оставшийся после стекания в целлюлозной массе щелок распределен в ней между волокнами и пучками волокон в виде наружного слоя жидкости, частью же находится внутри волокон в виде капиллярной и межмицеллярной влаги. При подаче воды сверху та часть щелока, которая находится снаружи волокон, может быть вытеснена новой жидкостью. Это вытеснение произойдет без изменения концентрации растворимых в щелоке органических веществ. Удаление же той части щелока, которая заключена в волокнах, невозможно иначе, как путем диффузии, которая будет иметь место вследствие разности концентрации веществ в жидкости снаружи и внутри волокон. В данном случае выравнивание концентраций, а следовательно, и разбавление щелока неизбежно.

Таким образом, средняя концентрация жидкости, удаляемой при промывке массы водой, будет зависеть от соотношения между внешнекапиллярной и внутренней жидкостью.

Установлено опытным путем и проверено практикой, что это соотношение находится в пределах 0,4—0,6, в среднем 0,5. Это значит, что при промывке около 50% находящегося в массе щелока удаляется вытеснением без разбавления и 50% путем смешения, а следовательно, и разбавления.

Исходя из этого, можно представить жидкостной баланс при отборе щелока из котла при вымывке массы. Примем, что количество щелока в котле $n = 10 \text{ м}^3$, свободно стекает $\frac{n}{2}$, т. е. 5 м³, удерживается массой также $\frac{n}{2} = 5 \text{ м}^3$ щелока. На вытеснение задается равный объем воды, т. е. $\frac{n}{2}$, или 5 м³, при этом вытесняется крепкого щелока без разбавления с начальной концентрацией растворенных веществ (или сахаров) C_k 50% от удержанного массой, или $\frac{n}{4} = 2,5 \text{ м}^3$, остальные $\frac{n}{4} = 2,5 \text{ м}^3$ щелока разбавляются водой до средней концентрации C_1 .

Отсюда

$$C_1 = \frac{2,5 \cdot C_k}{2,5 + 5,0} = \frac{C_k}{3},$$

т. е. эта часть щелока будет разбавлена в 3 раза. Графически такой жидкостный баланс показан на рис. 106.

На графике видно, что если отбор ограничивать крепким щелоком, то его можно отобрать в количестве 75% от объема щелока в котле и на те же 75% использовать органические вещества. При варианте, когда разбавленный щелок будет направлен на переработку, количество его увеличится и будет равно содер-

жанию в котле $n \text{ м}^3/\text{т}$ целлюлозы, но концентрация смеси снизится. В данном случае

$$C_{\text{CM}} = \frac{\frac{3}{4} n \cdot C_K + \frac{1}{4} n \cdot C_1}{n},$$

но так как $C_1 = \frac{C_k}{3}$, то, сделав подстановки, получим

$$C_{\text{CM}} = 0,83 \cdot C_{\text{K}}.$$

Следовательно, при отборе шелока в количестве, равном его содержанию в котле, т. е. $n \text{ м}^3/\text{т}$ целлюлозы, концентрация его снизится на 17%. Количество отобранных к использованию органических веществ составит 83%.

Перед выдувкой содержимого котла в ссече должна быть создана гидравлическая подушка — слой жидкости, предохраняющий ложное дно от ударов при выдувке массы под давлением

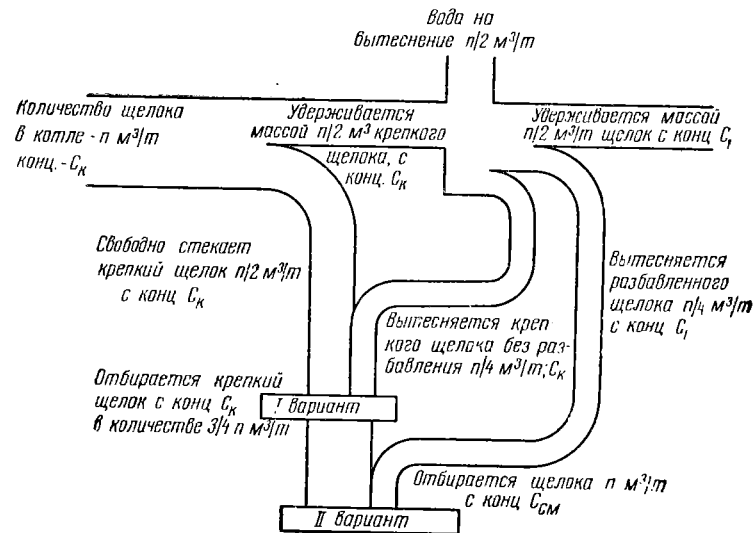


Рис. 106. Графический баланс вытеснения щелока из котла водой

и помогающий равномерно распределяться выдуваемой массе по всей площади счежи. Такой слой жидкости высотой около 0,5 м требует около 6 м³ жидкости на 1 т выдуваемой целлюлозы.

Чтобы уменьшить парообразование, сажу орошают водой или щелоком. Количество воды или щелока, необходимое для создания такого зонта, практически составляет 2,5—3 м³ на 1 т выдуваемой целлюлозы.

Таким образом, при выдувке в ссезу должно быть подано около 9 м³ жидкости на 1 т выдуваемой целлюлозы, т. е. практически столько же, сколько поступает сульфитного щелока из варочного котла. Если для создания подушки и зонта применить свежую воду, то сульфитный щелок разбавится примерно вдвое.

Использование оборотных щелочей

Совершенно очевидно, что такая форма отбора не может удовлетворить производство, так как потребует переработки больших объемов разбавленного шелока. Эти затруднения устраняются, если вместо воды на вытеснение шелока из котлов и при создании гидравлической подушки в ссечах при выдувке массы

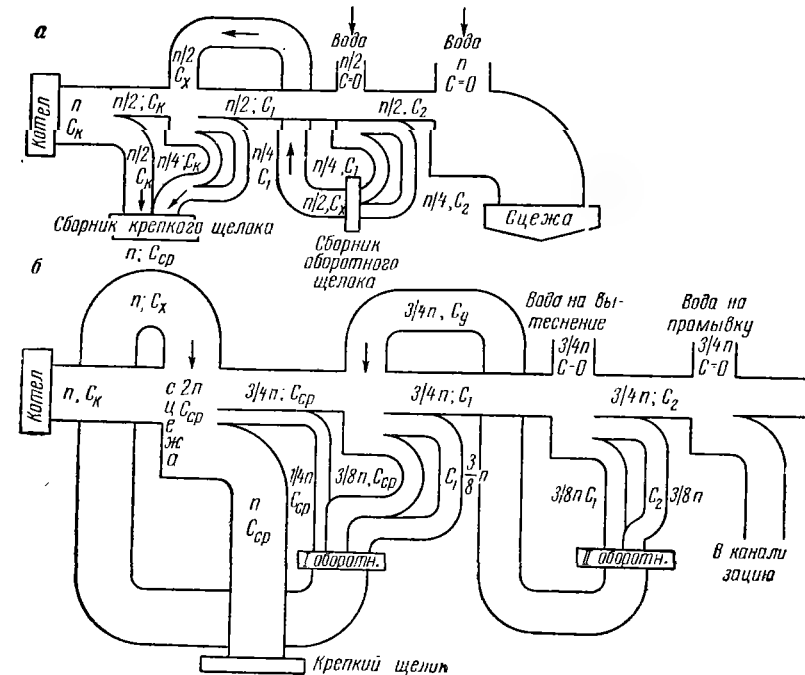


Рис. 107. Жидкостный баланс при отборе крепкого щелока из котлов и сцеж с применением оборотных щелоков:

а — отбор из котлов при вымывке; б — отбор из ссез при выдувке

применить не воду, а оборотные щелоки, сохранившиеся от предыдущего цикла.

Принципиальная схема использования оборотного щелока приведена на рис. 107. По этой схеме можно отобрать половину крепкого щелока из котла, увеличить это количество еще на 25% за счет вытеснения оборотным щелоком и принять еще 25% щелока с пониженной концентрацией, так как разбавление удержанного щелока произойдет оборотным щелоком, который несколько слабее крепкого. Образуется оборотный щелок при второй промывке котла водой, количество которой равно количеству отобранной жидкости, т. е. $\frac{n}{2}$. После отбора и накопления

в сборниках оборотного щелока в котел дается вода для вымывки массы в ссезу.

В этом случае средняя концентрация отбираемого крепкого щелока составит около 93% от начальной концентрации в котле и, так как общее количество щелока n равно содержанию его в котле, то и степень использования органических веществ повысится до 90—93%.

В практике применяется не один оборотный щелок, а два, а иногда и три. Естественно, что второй оборотный щелок будет слабее первого, так как получается он при вытеснении из массы первого оборотного щелока водой.

Из всего сказанного ясно, что наиболее полно по количеству можно отобрать щелок с высокой концентрацией из котлов. Однако этот процесс очень затягивается и варочный котел долгое время простаивает. С другой стороны, при выдувке вероятно также имеется возможность отобрать часть крепкого щелока из котлов и после этого выдувать массу в ссезу. Отсюда возник находящий все более широкое распространение комбинированный отбор щелока из котлов и ссези. Здесь возможны самые разнообразные варианты, определяемые местными условиями. Принципиально такая схема комбинированного отбора представляется в следующем виде. Из котла отбирают крепкий свободный стекающий щелок в количестве, равном примерно половине его содержания в котле. Затем в котел подают оборотный щелок для вытеснения еще около 25% неразбавленного крепкого щелока и 25% разбавленного оборотным. Далее следует вымывка массы оборотным щелоком в ссезу, причем для подушки и зонта также подается оборотный щелок. При первой откачке излишек щелока из ссези направляется в сборник оборотного щелока. Однако количество его будет недостаточно на следующий цикл. Пополняют оборотный щелок при первой промывке целлюлозной массы слабым щелоком (2-й оборотный). Последний накапливается в нужном количестве при последующей промывке массы водой.

Технологические схемы отбора щелока

На рис. 108 показаны четыре технологические схемы отбора щелока. Во всех случаях для отбора применяются два вида оборотных щелоков, различающихся по концентрации растворенных веществ. Более крепкий назовем оборотным, а второй — слабым щелоком.

В схемах I и II предусмотрен отбор щелока только из котлов при опоражнивании их вымывкой массы. В варианте I щелоки отбирают из нижней части котла, возможно, через испаритель или минуя его. На схемах показан отбор самотеком, однако не исключается возможность откачки его насосом, особенно в тех

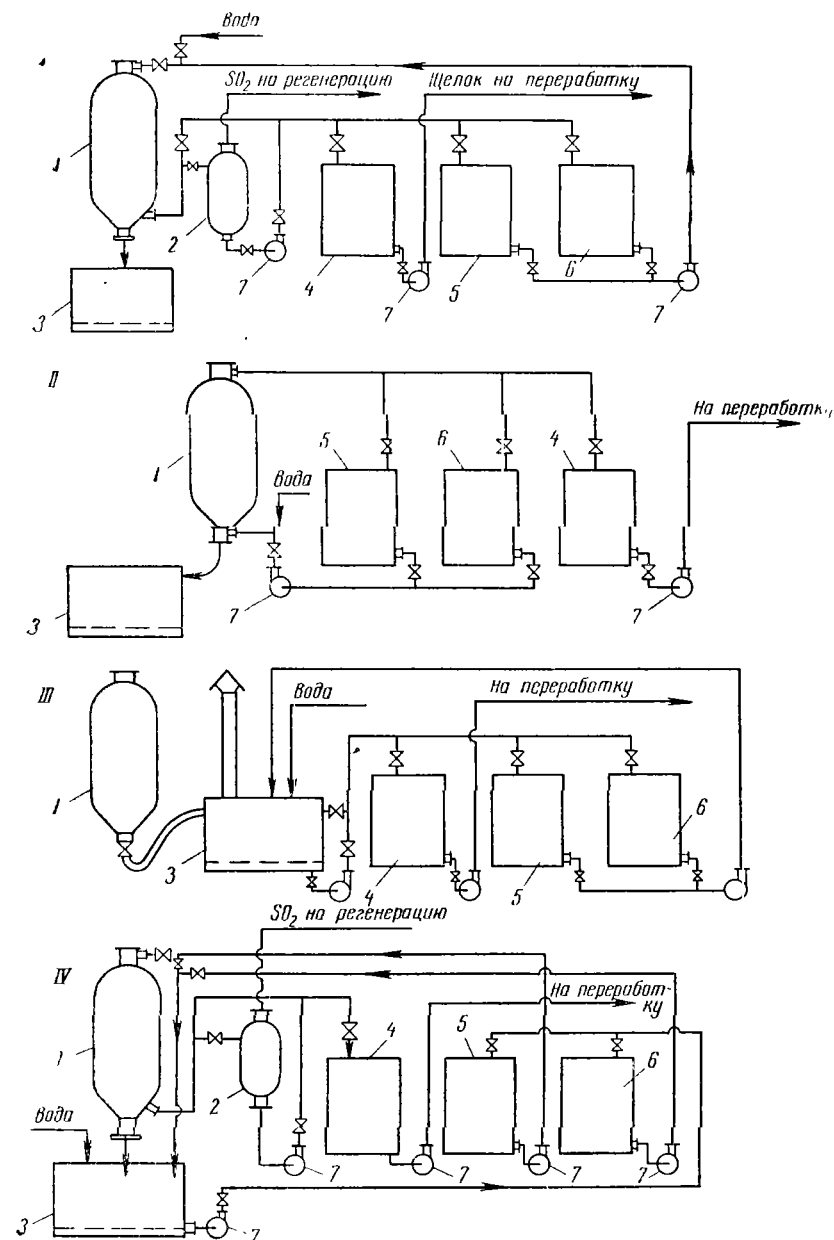


Рис. 108. Технологические схемы отбора щелока:

1 — варочный котел; 2 — испаритель; 3 — ссеза; 4 — сборник крепкого щелока; 5 — сборник оборотного щелока; 6 — сборник слабого щелока; 7 — насосы

случаях, когда котел оборудован устройством для принудительной циркуляции.

В варианте II щелок вытесняется из котла через верх сначала обратными щелоками, затем водой для восстановления последних. В варианте III щелок отбирают только из ссез после выдувки массы. В этом случае предусматривается возврат щелока в ссезу. Это делается для улавливания волокон, которые после выдувки массы могут проникнуть через ложное дно. Возвратом щелока на фильтрующий слой массы практически очищают его от волокон. После этого откачивают щелоки в соответствующие сборники.

Последний, IV вариант относится к частному случаю комбинированного отбора, при котором крепкий щелок отбирается из котлов, масса вымывается в ссезу обратным щелоком и из ссези отбираются обратные щелоки: первый и второй.

Глава 26

БИОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ

Общие положения

О возможности сбраживания сахаров сульфитного щелока на спирт было известно еще в конце прошлого столетия. Первый опытный завод для получения спирта был построен в Швеции в 1906 г. Успешные результаты способствовали дальнейшему строительству, и в 1914 г. в Бергвике (Швеция) начал действовать первый промышленный завод, где проводил большую работу проф. Хегглунд, окончательно установивший схему технологического процесса того периода. Эту схему в дальнейшем копировали все европейские заводы. В силу низких технических показателей и высокой стоимости сульфитный спирт не мог конкурировать с хлебным спиртом для пищевых целей, так же как и с бензином в качестве моторного топлива. Вследствие этого развитие производства приостановилось.

В период первой мировой войны в результате того, что многие страны, не имеющие собственного жидкого горючего, были лишены возможности его ввозить, началось строительство сульфитно-спиртовых заводов. В этот период сульфитный спирт применялся как жидкое горючее. Так, в Германии во время войны было построено 12 заводов, 28 заводов в Швеции, Финляндии и Норвегии. После войны часть заводов была закрыта, так как спирт не мог конкурировать с появившимися на общеевропейском рынке нефтепродуктами. Однако опыт работы многих предприятий дал возможность улучшить качество спирта, снизить его стоимость и привлечь новых потребителей. Поэтому вскоре производство сульфитного спирта в зарубежных странах снова стало развиваться, но несколько напряженно.

Во время второй мировой войны выработка сульфитного спирта снова резко увеличилась. Так, в Финляндии с 1939 г. по 1943 г. было построено 17 новых заводов и выработка спирта с 1933 г. по 1941—1943 гг. возросла в 15 раз. Спирт применялся в качестве жидкого горючего и для производства напитков.

В Америке производство сульфитного спирта не получило широкого развития, что объясняется наличием большого количества дешевых сахаристых материалов, пригодных для получения спирта, а также развитием синтетического способа производства спирта. Зато сульфитные щелоки в этой стране стали использоваться для производства различных технических продуктов (концентратов) на основе содержащихся в нем лигносульфонатов.

В Швеции, Финляндии и Норвегии сульфитный щелок используется как топливо. Для этого его упаривают до 50—55% сухого вещества и сжигают обычно с другими видами топлива в топках паровых котлов. На многих заводах упаривается и затем сжигается барда после спиртового производства. Однако потребность в топливе у этих стран так велика, что многие предприятия сжигают щелок сразу, без предварительной переработки. Сульфитный щелок в топливном балансе отдельных предприятий этих стран составляет от 40% до 80%.

Техническая направленность использования сульфитного щелока в нашей стране совершенно отлична от зарубежной, а именно: 1. Щелок или барда не сжигается, так как органические вещества щелока находят более рациональное применение, а в топливных ресурсах страна недостатка не ощущает.

2. Производство концентратов различного назначения широко распространено и будет дальше развиваться. Спрос промышленности на них (крепители, пластификаторы, дубители, связующие, удобрения, клеящие и т. д.) до настоящего времени не удовлетворен. Несмотря на огромные сырьевые ресурсы, выработка концентратов ограничена из-за недостатка выпарных станций. По 7-летнему плану будет введено в строй большое число новых выпарных установок.

Только в первые годы производства концентратов для их получения использовался щелок: в 1930 г. Печаткинский, в 1932 г. Сокольский, в 1934 г. Балахнинский целлюлозные заводы вырабатывали из сульфитного щелока дубители и литейные крепители. В настоящее время концентраты вырабатываются исключительно из барды после использования сахаров на спирт или на спирт и дрожжи.

3. Сульфитный спирт в Советском Союзе используется исключительно как технический спирт, потребителями которого является производство синтетического каучука и другие отрасли народного хозяйства.

4. Намечена переработка сульфитного щелока и уже осуществляется по комплексной схеме: этиловый спирт (гексозы), кормовые дрожжи (пентозы), сульфитно-бардяные концентраты

(лигносульфонаты). При осуществлении этой схемы будут решены вопросы рационального использования всех компонентов щелока и обеспечения народного хозяйства соответствующей продукцией, а также полного обезвреживания сточных вод.

Первый сульфитно-спиртовой завод в СССР был построен в 1934 г. при Сясьском целлюлозно-бумажном комбинате (Ленинградская область). После этого началось широкое строительство сульфитно-спиртовых заводов, и к настоящему времени, за исключением некоторых, при всех сульфитцеллюлозных заводах имеются сульфитно-спиртовые заводы, в ряде случаев с дрожжевыми цехами и цехами сульфитно-бардяных концентратов. К концу семилетки не будет ни одного целлюлозного завода без соответствующего параллельного с ним завода по комплексной переработке сульфитного щелока. К концу семилетки на 34 действующих и вновь строящихся сульфитцеллюлозных заводах по сравнению с 1958 г. увеличится выработка из сульфитного щелока: спирта этилового в 2 раза; кормовых дрожжей в 23 раза; бардяных концентратов в 8 раз.

Сульфитно-спиртовое производство

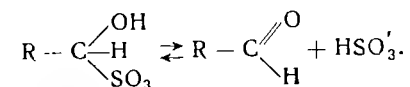
Технологический процесс производства спирта из сульфитных щелоков складывается из трех основных стадий:

- 1) подготовки щелока к брожению;
- 2) сбраживания щелока;
- 3) перегонки полученной бражки для укрепления и очистки спирта путем ректификации.

Подготовка щелока к брожению в свою очередь состоит из ряда самостоятельных операций:

- а) удаления летучих веществ путем продувки щелока воздухом или паром;
- б) нейтрализации кислот, содержащихся в щелоке;
- в) очистки щелока от продуктов нейтрализации и других взвешенных веществ;
- г) охлаждения щелока до температуры брожения;
- д) обогащения щелока необходимыми для брожения питательными веществами.

Подготовка щелока к брожению. Щелок из варочных котлов или из ссез перекачивают по кислотоупорному щелокопроводу в запасные сборники спиртового завода или непосредственно в аппараты для нейтрализации, называемые нейтрализационными башнями. В одном из этих аппаратов продувают щелок воздухом. В результате продувки при температуре 70—80° из щелока удаляется значительная часть нежелательных для дальнейшего производства летучих примесей, как-то: свободная сернистая кислота, фурфурол, метиловый спирт и частично органические кислоты. Удаление сернистой кислоты способствует также значительному снижению количества легкоотщепляемого SO₂ в результате нарушения равновесия системы

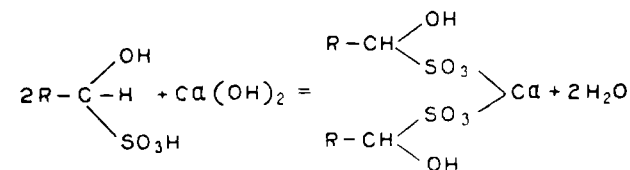
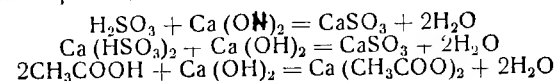


Разрушение альдегидбисульфитных соединений является весьма существенным фактором в подготовке щелока, так как высокое содержание их отрицательно сказывается на процессе брожения и выходе спирта. Однако полностью альдегидно связанную сернистую кислоту удалить не удастся. Продувкой щелока нельзя удалить все содержащиеся в щелоке кислоты и в дальнейшем их совершенно необходимо нейтрализовать.

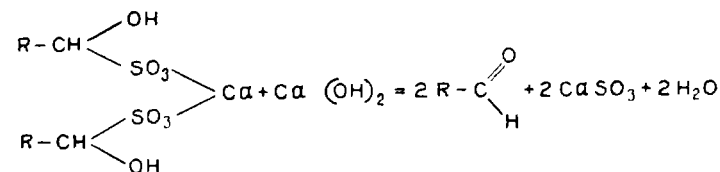
Более эффективна в этом отношении продувка паром в колоннах или предварительное упаривание щелока, о чем будет сказано ниже.

Нейтрализуют щелоки обычно известью или известняком. На советских заводах для нейтрализации применяется чаще всего известковое молоко, содержащее 100—150 г активной CaO в литре.

При нейтрализации сульфитного щелока проходят следующие основные реакции:



В последнем случае при высоких pH реакция может пойти следующим путем:



Образующиеся при варке альдегидбисульфиты обладают различной стойкостью: в щелоках жесткой варки они содержатся в большом количестве и в более стойкой форме. Для их полного разрушения требуется кислотность pH=6. В щелоках мягкой варки этих соединений остается меньше. Соответственно этому щелока жестких варок нейтрализуют до pH=5,8÷6,0, а щелока мягких варок до pH=4,5÷5,5.

Общая кислотность щелока характеризуется количеством расходуемой на титрование щелочи. В практике кислотность принято

выражать в миллилитрах 0,1 н- раствора NaOH, расходуемых на титрование 100 мл щелока при смешанном индикаторе (метилрот и метиленабл). Общая кислотность сырого щелока колеблется от 60 до 120 мл. Остаточная кислотность нейтрализованного щелока строго нормируется и не должна превышать 8—12 мл.

Минеральный осадок после нейтрализации щелока известковым молоком содержит в основном сульфит и сульфат кальция, а также непрореагировавшую известь и ее примеси. В шламе нередко содержатся также мелкие волокна целлюлозы, попадающие в щелок при промывке.

Взвешенные вещества от нейтрализованного щелока отделяют почти исключительно методом осаждения в отстойниках периодического или непрерывного действия. Фильтрация нейтрализованного щелока встречается крайне редко. В последнее время для очистки начали применять вихревые очистители — фортраны, действующие на принципе центробежного отделения взвешенных частиц от раствора.

Даже после длительного пребывания в отстойниках щелок имеет температуру 65—75°, а для брожения температура его должна быть 30—32°. До настоящего времени самым распространенным способом понижения температуры щелока было охлаждение его на градирне. Градирня представляет собой теплообменный аппарат, где жидкость охлаждается вследствие испарения воды и отдачи тепла поступающему воздуху. В различные климатические периоды количество испаренной влаги составляет от 4 до 7%. При этом тепло охлаждаемого щелока не используется. Кроме того, градирни являются источниками внесения инфекции в бродильный процесс. Поэтому в последнее время градирни заменяют теплообменниками.

В практике применяются периодическая и непрерывная нейтрализация и очистка щелока. Периодическую проводят в нейтрализаторах большой емкости (150—250 м³), изготовленных из листового железа с внутренней керамической кислотоупорной обмуровкой или из дерева. При этом обычно в одном аппарате осуществляется сразу несколько процессов: продувка щелока воздухом, собственно нейтрализация, обогащение щелока питательными солями и полное или частичное выделение шлама. В виде жидкой суспензии шлам периодически удаляют из нейтрализатора через нижний штуцер в канализацию. Для повышения производительности нейтрализационных башен на отдельных заводах окончательно осветляют щелок в дополнительных отстойниках.

На рис. 109 приведены две схемы подготовки щелока к брожению при периодической нейтрализации. По схеме I прием щелока, нейтрализация и отстой проводятся в одном аппарате. В схеме II предусмотрено разделение этих операций, что, естественно, совершенствует технологический процесс. В обоих случаях нейтрализованный и осветленный щелок направляется на

градирню для понижения его температуры до 30°. Вполне возможно заменить градирни поверхностными теплообменниками. Однако, применяя градирню, после нее обычно устанавливают теплообменник, назначение которого — окончательно отрегулировать температуру дополнительным охлаждением или, наоборот, подогревом щелока.

В качестве азотистого питания к сульфитному щелоку обычно добавляется сульфат аммония, в качестве фосфорного питания — суперфосфат (сульфата аммония 15 кг и суперфосфата 30 кг на 100 м³ щелока).

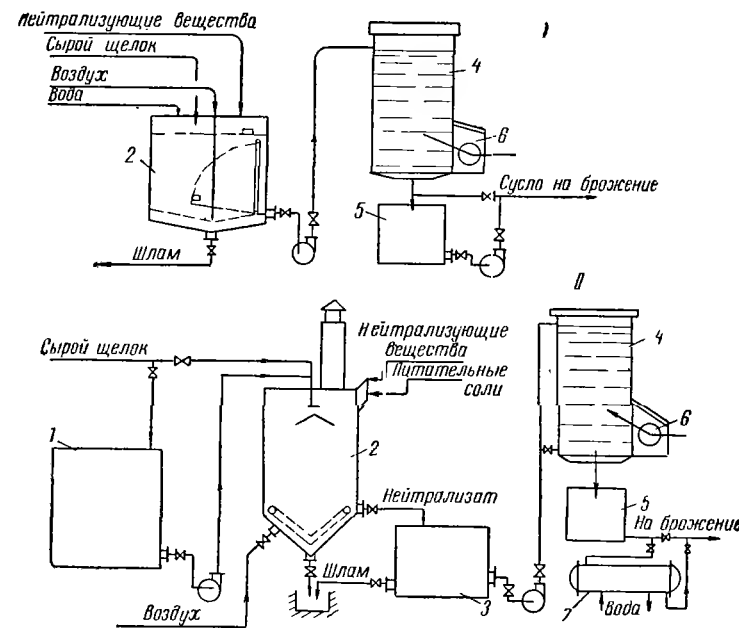


Рис. 109. Схемы периодической нейтрализации, осветления и охлаждения сульфитного щелока:

1 — сборник щелока; 2 — нейтрализатор; 3 — отстойник; 4 — градирня; 5 — сборник охлажденного щелока; 6 — вентилятор; 7 — теплообменник

Недостатки периодической нейтрализации — громоздкое оборудование, а следовательно, и большой объем зданий, неэкономическое использование аппаратуры вследствие простоев на так называемых «мертвых» операциях (заполнение, опорожнение, отстой), почти неизбежные местные перещелачивания щелока, приводящие к потере сахаров.

В современной схеме нейтрализации предусматривается непрерывное перемешивание двух жидкостных потоков — щелока и известкового молока. Размеры смесителя-нейтрализатора определяются при этом расходом жидкости и временем, необходимым для смешения потоков, что составляет 40—50 сек.

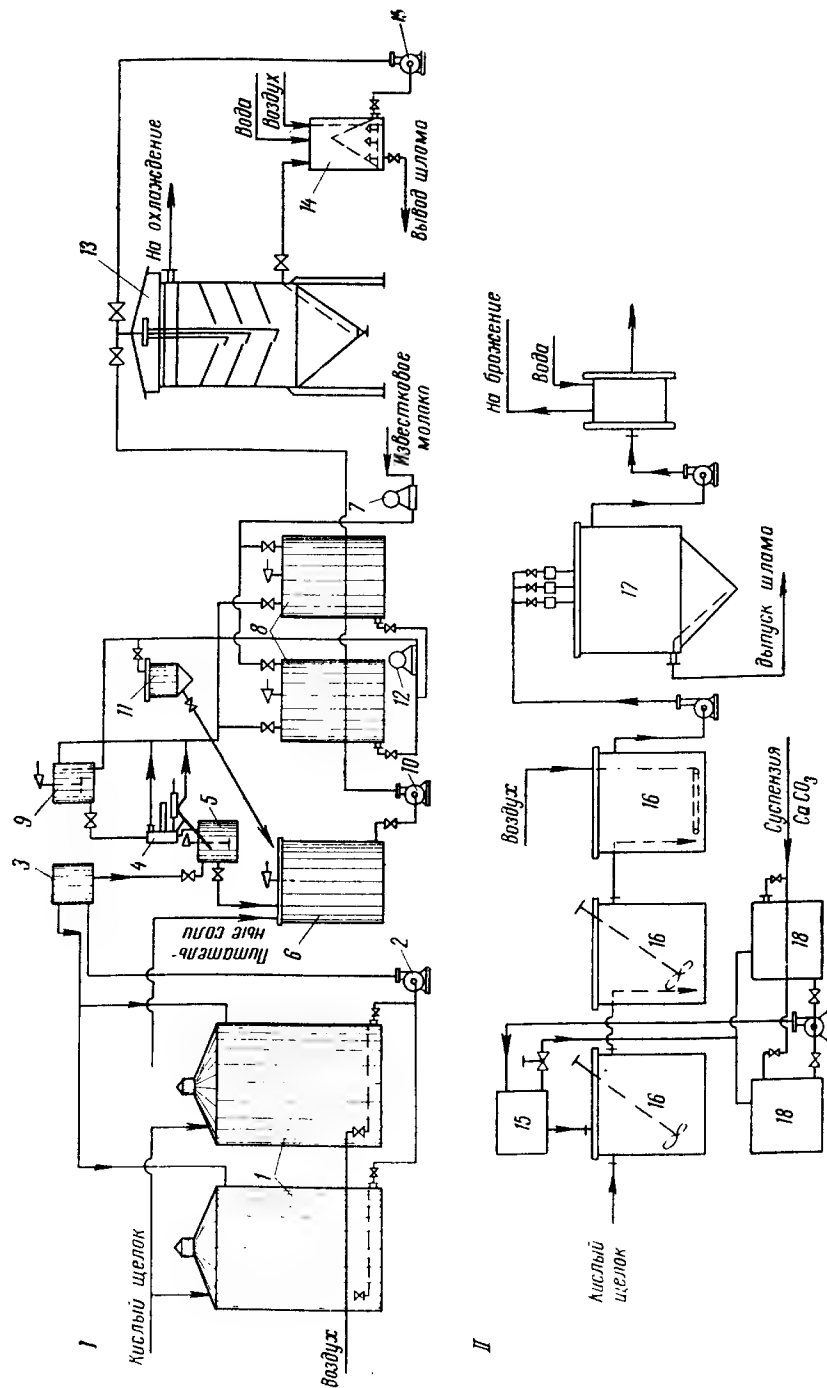


Рис. 110. Схемы непрерывной нейтрализации сульфитного щелока:

I — вариант, осуществленный на отечественных заводах; II — вариант, примененный на ряде шведских и финских заводов; 1 — сборники; 2, 12 — насосы; 3, 9 — бачок постоянного уровня; 4 — дозатор; 5 — нейтрализатор-смеситель; 6 — выдерживатель; 7, 10 — насосы; 8 — сборники-мешалки; 11 — дополнительный мерник; 13 — отстойник; 14 — шламовый сборник; 15 — напорный бак; 16 — нейтральный бак; 17 — отстойник; 18 — сборники суспензии CaSO_3 .

Принципиальная схема подготовки сульфитного щелока при непрерывной нейтрализации представлена на рис. 110. Горячий щелок с целлюлозного завода поступает в сборники 1, где продувается воздухом. Расходуется щелок из сборников поочередно, следовательно, после продувки и перемешивания на нейтрализацию поступает щелок с выровненной, постоянной кислотностью. В нейтрализатор-смеситель 5 щелок подается насосом 2 через бачок 3 постоянного уровня, чем достигается его равномерное поступление в смеситель. Известковое молоко насосом 7 подается в сборники-мешалки 8, из которых поочередно насосом 12 перекачивается в бачок 9 постоянного уровня, вследствие чего в дозатор 4 поступает в единицу времени постоянное количество известкового молока. Дозатор позволяет еще точнее отрегулировать нужное для нейтрализации количество известкового молока. Из нейтрализатора-смесителя щелок непрерывно поступает в выдерживатель 6, откуда насосом 10 перекачивается в отстойники непрерывного действия, установленные вне здания завода. В выдерживатель, в котором завершается процесс нейтрализации, задаются питательные соли и в случае неудачной нейтрализации сюда же может быть добавлено известковое молоко из сборника. На зарубежных предприятиях часто встречается схема непрерывной нейтрализации, аппаратно несколько отличающаяся от описанной. Щелок непрерывно протекает через два-три нейтрализатора, снабженных наклонными пропеллерными мешалками. Нейтрализующий агент подают в первый нейтрализатор и количество его автоматически регулируется в зависимости от количества поступающего щелока. Для осаждения шлама могут быть применены отстойники различных конструкций.

Новая схема подготовки щелока в биохимической переработке основана на предварительной продувке сырого кислого щелока паром в колонных аппаратах тарельчатого или насадочного типа (рис. 111). Эта предварительная операция дает целый ряд преимуществ и в настоящее время внедряется в отечественную практику. При продувке щелока паром можно достичь значительного выделения свободного SO_2 . Возникающий вследствие этого сдвиг равновесия между альдегидбисульфитными соединениями и бисульфитом приводит, с одной стороны, к освобождению альдегидов, в том числе и сахаров от SO_2 , с другой — к освобождению SO_2 из легкоотщепляемой формы связи, что позволяет направить и эту часть выделившегося SO_2 на регенерацию. В целом благодаря продувке паром в колонне можно возвратить целлюлозному производству до 10 кг серы на 1 т целлюлозы. При этом в связи с отщеплением SO_2 и инверсией полисахаридов повышается сбраживаемость сахаров сульфитного щелока примерно на 10%. Реально это значит, что увеличится выход спирта из того же сбраживаемого материала. Повышается сбраживаемость также в результате снижения токсичности сусла, так как в процессе продувки паром удаляются тормозящие брожение летучие

примеси. Частичное удаление при продувке летучих органических кислот снижает общую кислотность щелока, что приводит к уменьшению расхода нейтрализующего агента. При этом изменяется и состав продуктов нейтрализации. Если при продувке будет удалено основное количество SO_2 -соединений и нейтрализации будут в основном подвергаться органические кислоты, то

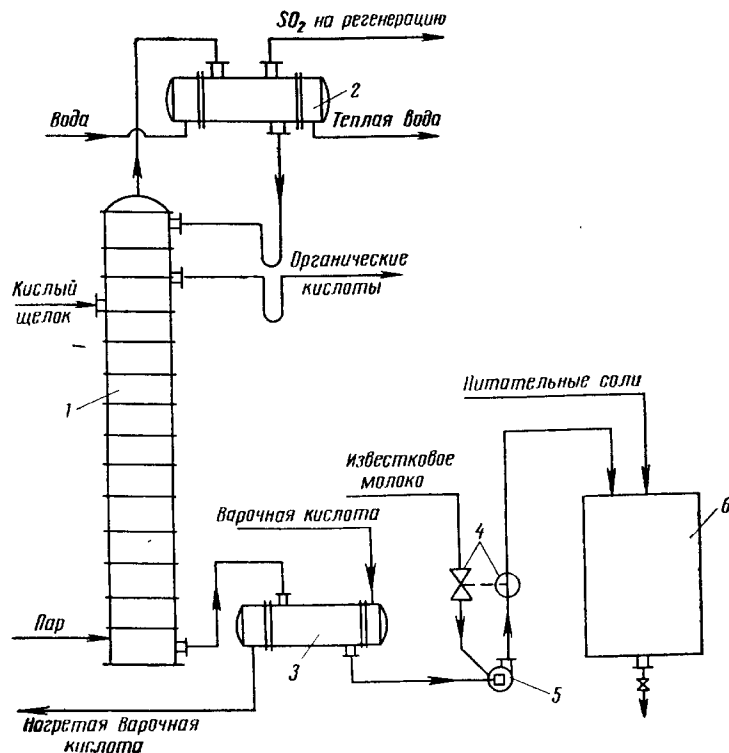


Рис. 111. Схема подготовки сульфитного щелока к биохимической переработке с продувкой паром в колонных аппаратах: 1 — колонна; 2 — дефлегматор; 3 — теплообменник; 4 — регулятор подачи извести; 5 — насос; 6 — сборник-отстойник

нерастворимый шлам будет полностью отсутствовать или окажется весьма незначительным. Поэтому появляется возможность нейтрализовать щелок, охлажденный до температуры брожения. В этом случае донейтрализацию можно провести в насосе, перекачивающем щелок из теплообменников в сборники, вводя известковое молоко во всасывающую трубу насоса. Эти сборники одновременно будут служить и отстойниками. Регулировать малые дозы известкового молока можно при помощи простейшей автоматизации. При малом количестве шлама соответственно сокращаются потери сахара. Органические кислоты менее летучи,

чем сернистый ангидрид. Поэтому, осуществляя дефлегмацию паров после колонны, можно, с одной стороны, увеличить концентрацию SO_2 в подаваемом на регенерацию конденсате, почти полностью освобожденном от органических кислот, с другой — вывести в виде самостоятельной флегмы из верхней части колонны жидкость, содержащую в себе летучие органические кислоты, почти лишенные SO_2 . В этом флегмовом потоке содержится около 0,25% уксусной кислоты, которая может быть направлена в дрожжевой цех для выращивания дрожжей.

Полнота извлечения SO_2 и органических кислот из щелока при продувке паром зависит от расхода последнего на 1 м^3 щелока. Как видно из данных табл. 47, нецелесообразно расходовать пар до полного удаления кислот. Расход пара на продувку составит около 50 кг на 1 м^3 щелока.

Таблица 47

Расход пара в $\text{кг}/\text{м}^3$ щелока	Извлечено в % к исходному количеству			Расход извести*	
	всех кислот	SO_2	органических кислот	в $\frac{\text{кг CaO}}{\text{м}^3 \text{ щелока}}$	в %
30	29,0	32,0	7,7	1,51	46
40—45	32,2	43,0	20,5	1,18	36
57	46,2	46,0	23,0	1,10	33
85	48,7	49,0	25,0	0,92	28
128	49,0	—	25,4	—	—

* 100%-ный расход извести при продувке щелока воздухом равен 3,3 кг $\text{CaO}/\text{м}^3$.

Особенности сбраживания сульфитного сусла. Подготовленный к сбраживанию сульфитный щелок является таким же техническим раствором сахара, как например древесные гидролизаты. Процесс брожения осуществляется по известным ранее, вышеописанным методам. Однако, рассматривая вопрос о сбраживании сульфитного щелока, надо учесть также и его отличительные особенности и прежде всего наличие в нем бисульфита свободного (минерального) и органически связанного. В зависимости от проведенной подготовки щелока в сульфитном сусле остается больше или меньше ионов бисульфита. С одной стороны, их присутствие придает сульфитному суслу большую стерильность по сравнению с другими, что позволяет применить беспарационные методы брожения. С другой стороны, сернистая кислота, даже нейтрализованная, и бисульфитные соединения оказывают отрицательное влияние на процесс спиртового брожения, токсически действуя на дрожжи и влияя на конечный выход спирта. Установлено, что непосредственно титруемый SO_2 уже в количестве 0,02—0,03% оказывает отрицательное действие на

брожение, однако благодаря акклиматизации дрожжей можно провести брожение и при несколько больших концентрациях связанного SO_2 .

Значение акклиматизации дрожжей к бисульфиту на примере сбраживания чистых растворов глюкозы наглядно показано в табл. 48.

Таблица 48

Значение акклиматизации дрожжей к бисульфиту

Титруемый SO_2 в %	Степень сбраживания глюкозы дрожжами в %:	
	неакклиматизированные свежие дрожжи	акклиматизированные заводские дрожжи
0,005	100	105
0,010	55	100
0,020	14	100
0,030	—	50
0,070	—	17
0,100	—	—

Бисульфит во всех случаях замедляет процесс брожения. И все же следует заметить, что сахара сульфитного щелока сбраживаются полнее при больших количествах бисульфита, нежели чистая глюкоза. Это следует объяснить защитным действием альдегидов, в частности ацетальдегида, всегда присутствующего при сбраживании. Несмотря на собственное неблагоприятное влияние, такие ядовитые альдегиды, как ацетальдегид и фурфурол, парализуют действие сернистой кислоты, так как связывают ее в альдегидбисульфитное соединение.

Из примера сбраживания глюкозы, приведенного в табл. 49 (в одном случае с добавками различных количеств только ацетальдегида, в другом с добавками различных количеств только бисульфита и в третьем, когда в тех же соотношениях к сахарному раствору добавлены и ацетальдегид и бисульфит), видно следующее: каждый из этих компонентов в отдельности с увеличением их концентрации снижает степень сбраживания сахара и брожение приостанавливается. Однако при совместном присутствии степень сбраживания сахаров резко возрастает. Здесь очевидно нейтрализующее действие ацетальдегида на бисульфит, при этом и сам ацетальдегид как бы снижает свое токсическое действие.

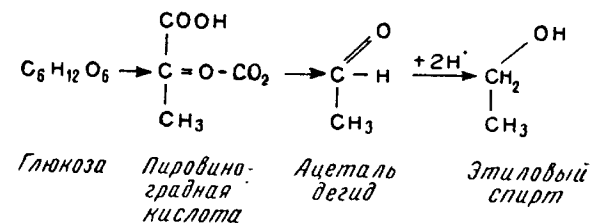
Такое же явление мы встречаем при исследовании влияния фурфурола, который сам по себе отрицательно влияет на брожение, но в присутствии бисульфита парализует действие последнего и сам становится менее вредным.

Таблица 49

Пример сбраживания глюкозы

С добавкой только ацетальдегида		С добавкой только бисульфита		При совместной добавке веществ в тех же количествах
% уксусного альдегида	степень сбраживания	титруемый SO_2 в %	степень сбраживания	степень сбраживания
0	100	0	100	100
0,02	92	0,03	83	100
0,04	88	0,055	71	100
0,12	70	0,177	20	82

В главе 29 подробно разбирается вопрос о химизме спиртового брожения, где показано, что по схеме превращения сахара в спирт ацетальдегид возникает как промежуточный продукт после отщепления от пировиноградной кислоты CO_2 . Восстанавливаясь, он образует этиловый спирт



Поскольку в сульфитном щелоке всегда содержится какое-то количество бисульфита, ацетальдегид будет давать с ним достаточно прочное соединение, как было показано выше, и исключается из процесса дальнейшего образования спирта. Чем больше бисульфита останется в сусле, тем больше будет связано ацетальдегида, тем меньше образуется спирта. Вот почему такое серьезное внимание приходится уделять разрушению этих соединений в начальной стадии процесса.

Первая схема брожения представлена на рис. 112. Здесь главный бродильный чан 1, или активатор, имеет верхние и нижние ложные днища. Между ними все пространство заполняется обычной щепой с прокладкой, состоящей из нескольких рядов реек. Эта насадка служит для закрепления на ней дрожжевой массы. Через этот биологический фильтр снизу вверх непрерывно протекает сусло. Количество дрожжей, отнесенное к единице сахара, получается достаточно высоким, что позволяет осуществить процесс главного брожения за 12—16 часов. Последние порции сахара сбраживаются медленно, поэтому сусло переводят в специальный дображивающий чан 2, откуда сброженная бражка

поступает в сборник 3 и далее перекачивается насосом на брагоперегонку. В результате засорения биологического фильтра волокнами целлюлозы, шламом, мертвыми дрожжами поток сусла начинает проходить через него неравномерно по всему сечению и контакт сахара с дрожжевой массой нарушается, что приводит к увеличению недоброда.

Вместо сплошной насадки бродильные чаны стали оборудовать отдельными корзинами, заполненными щепой и устанавли-

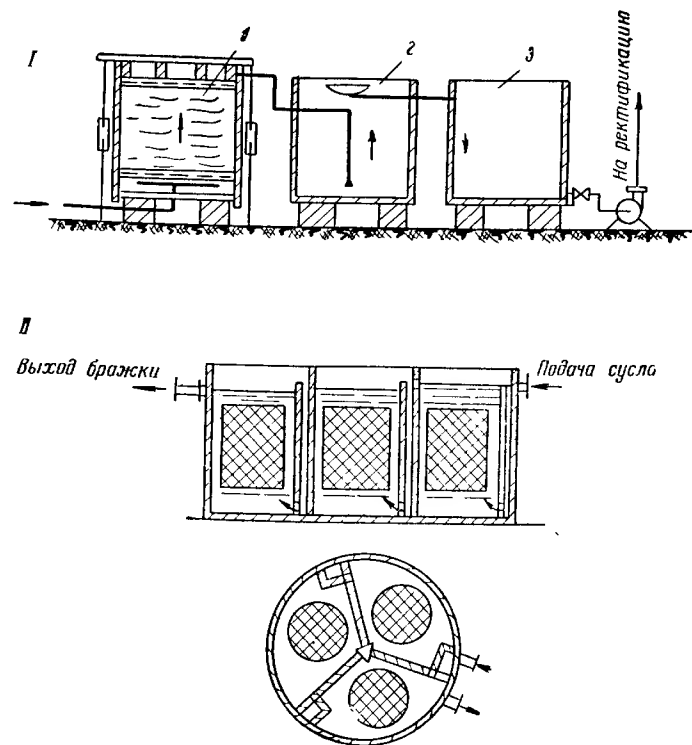


Рис. 112. Схемы бродильных агрегатов:

I — схема с активатором; II — схема с корзиночными наполнителями прикрепленных дрожжей

ваемыми в секциях, на которые чан делится перегородками. В качестве примера на рис. 112 показан трехсекционный бродильный чан.

Преимуществом такого чана является хорошая циркуляция сусла, а также значительное облегчение очистки и перезарядки.

В нашей практике отказались от вышеописанных методов и пользуются способом брожения с плавающей насадкой. Свободно плавающее целлюлозное волокно сорбирует на своей поверхности огромное количество дрожжевых клеток, создавая

высокую концентрацию дрожжей в бродильном чане. Пока идет интенсивное брожение за счет выделяющейся углекислоты, волокнисто-дрожжевая масса поднимается вверх, затем, теряя углекислоту, быстро опускается вниз. Когда в бродящей жидкости остается мало сахара, волокнисто-дрожжевая масса быстро оседает на дно дображивающего чана, поэтому ее легко отделить от бражки и вновь возратить в головные чаны для повторного использования. Схема непрерывного сбраживания сульфитного щелока показана на рис. 113.

Для подъема волокнисто-дрожжевой массы головные чаны снабжены барботерами для подачи воздуха. Дображивающий чан имеет перегородку 4, не достигающую до дна, которая делит его на две секции. Первая является зоной дображивания, вторая — зоной отстоя. Чан снабжен механической мешалкой 5 со

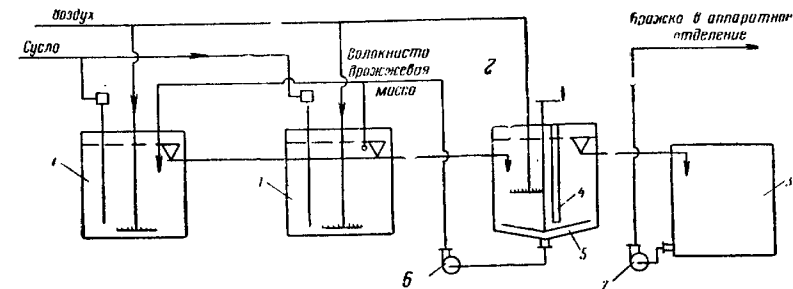


Рис. 113. Схема сбраживания сульфитного щелока дрожжами, прикрепленными к плавающей насадке:

1 — головные бродильные чаны; 2 — дображивающий чан; 3 — сборник бражки; 4 — перегородка; 5 — механическая мешалка для выгрузки волокнисто-дрожжевой массы; 6 — насос для перекачки волокнисто-дрожжевой массы в головные чаны; 7 — насос для бражки

скребками, с помощью которых осевшая волокнисто-дрожжевая масса сгребается к выходному отверстию. Концентрация волокнисто-дрожжевой массы в головном чане около 50 г/л, а в возвращенной осевшей массе — 90—100 г/л. Допустимый унос с бражкой около 1 г/л.

Сотрудники НИИГС К. П. Андреев и М. Я. Калужный разработали конструкцию бродильного агрегата для брожения с плавающей насадкой, где сосредоточены все три перечисленные стадии. Такой аппарат показан на рис. 114. При помощи конуса 1 и цилиндра 2 аппарат делится на три зоны. Сусло поступает в нижнюю часть тангенциально в три точки по периферии и попадает в камеру головного брожения а. Поднимаясь вверх вместе с волокнисто-дрожжевой массой и углекислотой, сусло встречает препятствие в виде нижней поверхности конуса. Весь поток устремляется к выходному отверстию, находящемуся в центре, и поступает в камеру дображивания б. Углекислота сосредото-

ченным факелом покидает бродильный чан через центральное отверстие. Благодаря ограничению, создаваемому верхней поверхностью конуса и цилиндром, поток направляется в зазор между ними и переходит в зону отстоя *в*. Здесь волокнисто-дрожжевая масса окончательно оседает и возвращается в камеру головного брожения *а*. Ниже конуса по окружности чана установлен направляющий кольцевой козырек, который не позволяет углекислоте попасть в камеру отстоя и в то же время способст-

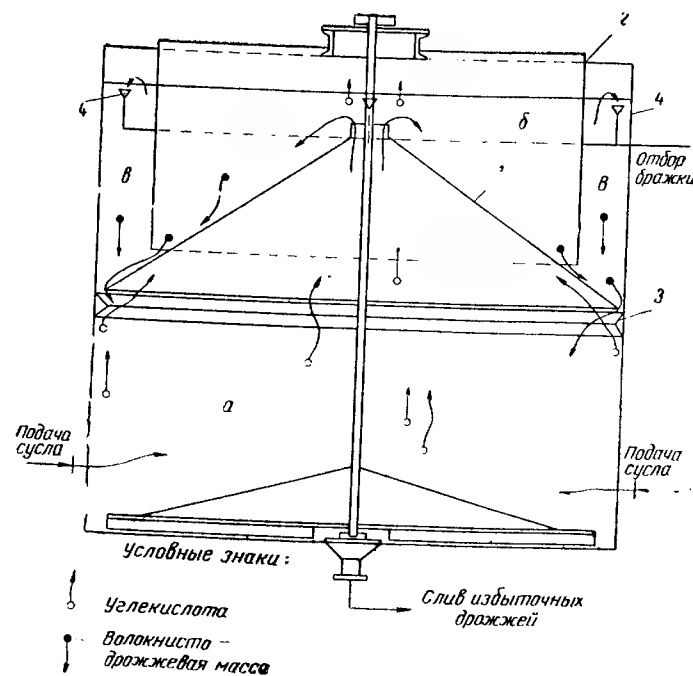


Рис. 114. Бродильный аппарат системы К. П. Андреева и М. Я. Калюжного:
а — камера головного брожения; *б* — камера дображивания; *в* — отстойник; 1 — конус; 2 — цилиндр; 3 — козырек; 4 — сливные воронки

вует беспрепятственному возвращению волокнисто-дрожжевой массы в камеру головного брожения. При эксплуатации такого чана на сульфитном щелоке с концентрацией РВ 2—2,5% получена производительность по бражке 22 м³/час, в то время как при обычной схеме производительность головного чана не превышает 10—12 м³/час. Содержание волокнисто-дрожжевой массы в камере головного брожения 55 г/л. Унос с бражкой — 0,5 г/л.

Особенности брагоперегонки и ректификации сульфитного спирта. Описанный в главе гидролизно-спиртового производства трехколонный брагоректификационный аппарат часто применя-

ется и при перегонке бражки из сульфитного щелока. Однако, учитывая более высокое содержание примесей: эфиров, альдегидов, кислот и метанола, их отделению приходится уделить больше внимания. Установлено, что эфиры и альдегиды отделяются легче не из концентрированных, а из разбавленных водных растворов спирта. С учетом этого свойства в систему брагоректификационного аппарата дополнительно между бражной и ректификационной колоннами включена еще одна — элюационная колонна. Процесс элюации заключается в многократном испарении конденсата, содержащего 20—25% спирта, и выводом через дефлегматоры и конденсаторы эфиров и альдегидов. В элюационных колоннах спирт не укрепляется.

На рис. 115 пунктиром показано включение элюационной колонны в ранее приведенную схему трехколонного аппарата. Обычно элюационная колонна имеет 36 тарелок, из них — исчерпывающих 21, укрепляющих эфиральдегидную фракцию (ЭАФ) 15. В тех случаях, когда эфиральдегидную фракцию выпускают как самостоятельный товарный продукт, целесообразно установить еще одну колонну — эфирную, для укрепления ЭАФ и снижения потерь спирта с этим отходом. Щелочь для нейтрализации летучих кислот в этом случае подают в элюационную колонну на 30-ю тарелку. Спирт из эфирной колонны возвращается на 22-ю тарелку.

Таким образом получается уже не трех-, а пятиколонный аппарат. Однако, если эфирную фракцию возвращают в производство, нет необходимости устанавливать эфирную колонну.

Получение абсолютного спирта

При крепости этилового спирта 94,5% весовых дальнейшее укрепление методом прямой дистилляции осуществить невозможно, так как при этой концентрации создается нераздельнокипящая смесь. Однако в целом ряде случаев в технике приходится иметь дело с абсолютным 100%-ным спиртом. В ряде стран сульфитный спирт использовался в качестве жидкого моторного горючего в смеси с бензином. Отсюда возникло большое число установок при сульфитно-спиртовых заводах по абсолютированию спирта.

Из различных промышленных методов остановимся только на двух, нашедших широкое распространение: солесвой — Хиаг и азотропный — Дравинол, принципиально различных между собой.

Метод Хиаг основан на отнятии воды из обычного водного спирта-сырца при помощи безводной плавящейся и растворимой в спирте соли калий-натрий ацетат, которая принимает на себя воду, как гидратную. Безводный спирт отгоняют и конденсируют. Водная соль регенерируется путем испарения влаги и возвращается в производственный цикл.

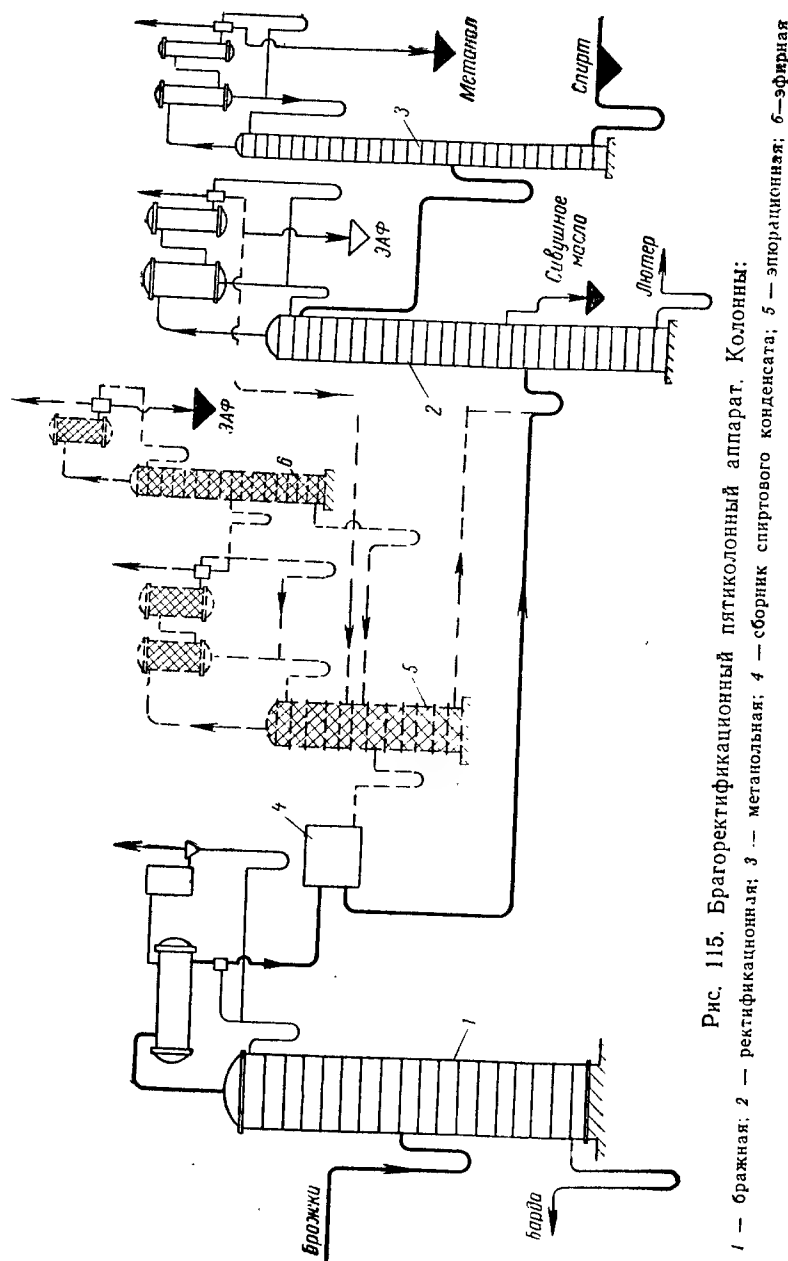


Рис. 115. Брагоректификационный пятиколонный аппарат. Колонны:

1 — бражная; 2 — ректификационная; 3 — металлическая; 4 — сборник спиртового конденсата; 5 — эвaporационная; 6 — эфирная

Схемы абсолютирования спирта показаны на рис. 116.

Другие методы абсолютирования спирта основаны на применении так называемых азеотропных смесей. Под этим названием понимают смесь, состоящую из двух-трех летучих компонентов, температура кипения смеси ниже температуры кипения каждого компонента в отдельности. Так, в определенных соотношениях спирт, вода и трихлорэтан дают смесь, кипящую при $t^\circ = 67,27^\circ$, т. е. ниже каждого из них, и отгоняющуюся, как легколетучий компонент. При конденсации паров смеси, она расслаивается на верхний, богатый трихлорэтаном, и нижний, содержащий незначительное его количество. Процесс ведется в специальной осушающей колонне, имеющей 48 тарелок (рис. 116).

Выход спирта и технико-экономические показатели

Обычно выход спирта, пересчитанного на абсолютный алкоголь, выражают в литрах и относят к 100 кг сбраживаемых РВ или к 100 кг общих РВ, либо к 1 м^3 , либо к 1 т сваренной целлюлозы. Выход спирта из 100 кг сбраживаемых РВ характеризует работу двух конечных стадий сульфитно-спиртового производства. Он зависит от полноты сбраживания сахаров и от потерь спирта при брагоперегонке и ректификации. Выход спирта из 100 кг общих РВ, поступивших на завод, характеризует работу завода в целом и зависит от доброкачественности щелока, в частности от содержания в нем сбраживаемых сахаров, определяемых условиями варки целлюлозы. Выход спирта на 1 м^3 щелока в основном характеризует концентрацию сахара в переданном спиртовому заводу щелоке и зависит прежде всего от разбавления его при отборе. Показатель выхода спирта по сливу, отнесенный к 1 т сваренной целлюлозы, отражает работу целлюлозного и сульфитно-спиртового заводов и является суммирующим промышленным показателем.

Выход спирта по сливу на 1 т целлюлозы аналитически может быть выражен следующим уравнением:

$$Z_{\text{ц}} = C \cdot n \cdot \frac{B}{1,553 \cdot 100} \cdot K \text{ литров на тонну целлюлозы,}$$

где:

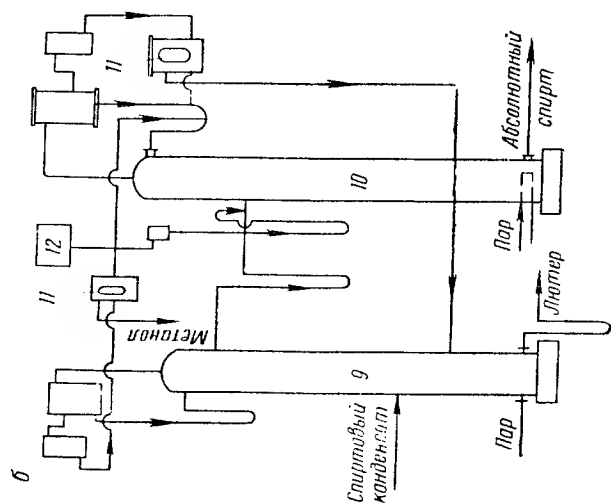
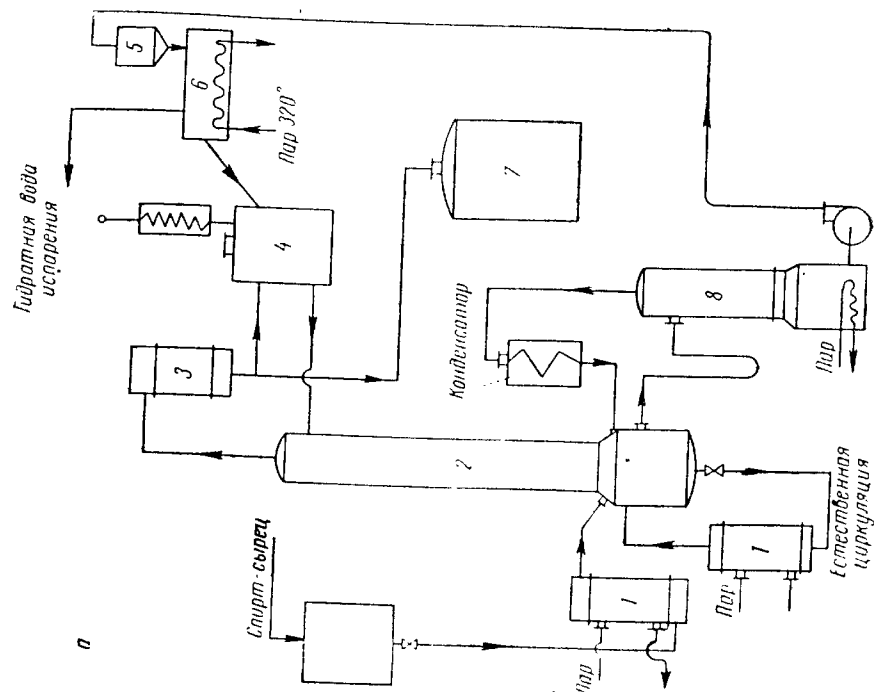
C — количество сахара в щелоке, поступившем на завод, в кг на 1 м^3 ;

n — количество щелока, переданного спиртовому заводу, в $\text{м}^3/\text{т}$ целлюлозы;

B — процент сбраживания сахара от общих РВ;

1,553 — теоретический расход сбраживаемого сахара в кг на 1 л абсолютного спирта.

В этой формуле произведение $C \cdot n$ определяет количество РВ на 1 т целлюлозы, переданных спиртовому заводу для переработки, и всецело зависит от работы варочного цеха целлюлозного



завода. Содержание сбраживаемых сахаров B , как известно, зависит от режима варки и жесткости получаемой целлюлозы; последний элемент уравнения K — производственный коэффициент спиртового завода зависит от суммы потерь сахара и спирта на всех стадиях технологического процесса и может быть определен по следующей формуле:

$$K = \frac{100 - a_1}{100} \cdot \frac{100 - a_2}{100} \cdot \frac{100 - a_3}{100},$$

где:

a_1 — потери общих РВ на стадии подготовки щелока к бро-
жению в %;

a_2 — потери сбраживаемых РВ в бродильном отделении
спиртового завода в %;

a_3 — потери спирта в аппаратном отделении в %.

Обычно в производстве потери общих РВ на стадии подготовки к брожению составляют 5—8%, потери сбраживаемых сахаров при брожении — от 4 до 9% и потери спирта при брагоперегонке 5—7%. Отсюда производственный коэффициент спиртозавода, вычисленный по вышеприведенной формуле, будет составлять 0,76—0,83. Характерным показателем работы спиртозавода является выход спирта из 100 кг общих РВ. В производственных условиях выход спирта из 100 кг общих РВ составляет 30—38, а из 100 кг сбраживаемых РВ — от 55 до 61 л. Расходные нормы на 1 дкл сульфитного спирта в среднем составляют:

Известь в кг	3—5
Суперфосфат в кг	0,4
Сульфат аммония в кг	0,2
Сода каустическая в кг	0,07—0,1
Вода производственная в м ³	2,5 —3,5
Электрoэнергия в кВт-ч	3,0 —3,2
Пар в мгк	0,16—0,25

Особенности производства белковых дрожжей из сульфитных щелоков и барды

Сахара сульфитного щелока могут быть использованы для производства белковых дрожжей. При этом возможны два случая: а) для выращивания дрожжей используется весь сахар — гексозный и пентозный; б) используются только пентозные сахара, оставшиеся после спиртового производства в барде. В настоящее время на всех сульфитно-спиртовых заводах барда будет использоваться для производства пентозных (кормовых) дрожжей. На многих заводах такие цехи уже работают, а к концу семилетки они будут построены повсеместно. Кроме того, на ряде

целлюлозных заводов небольшой мощности организуется производство дрожжей непосредственно из щелока.

Интерес к производству белковых дрожжей связан с развитием животноводства. Этим определяется и их характер как белково-витаминного вещества. Кормовые дрожжи выпускают всегда в сухом виде с целью длительного хранения и удобства транспортировки. Однако не исключена возможность производства из сульфитных щелоков и хлебопекарских прессованных дрожжей. Так, в Финляндии на заводе фирмы Розенлев еще в 1919 г. начато производство пекарских дрожжей из сульфитного щелока. Для Советского Союза эта проблема не актуальна и свободные сахара щелока используются только для выработки дрожжей кормового значения. Последовательность процессов и применяемая аппаратура при производстве кормовых дрожжей из сульфитного щелока или барды такие же, как при получении их на гидролизатах или гидролизной барде, что описано в 19 главе данной книги. Поэтому, оставляя все общие вопросы дрожжевого производства, укажем только на некоторые особенности. Весь процесс подготовки сульфитно-спиртовой барды заключается в обогащении ее питательными солями, выдержке в сборниках-отстойниках от выпавшего шлама и охлаждении.

Характеристика барды сульфитно-спиртовых заводов:

РН	4,11—4,6
РВ общие, %	0,65—1,35
Сахара, %	0,58—1,1
В том числе	
арабиноза	следы
кислоза	0,42—1,0
Летучие кислоты	0,28—0,42

Из этих данных следует, что утилизации подлежит 0,6—1,0% РВ. Кроме того, из барды дрожжи утилизируют и неуглеводные вещества: органические кислоты, спирт и др.

Если выход дрожжей и барды на 1 т целлюлозы соответственно принять в 50% и 10 м³, то на 1 т целлюлозы может быть получено 30—50 кг дрожжей. Действительный выход составляет 40—45 кг. Благодаря наличию поверхностноактивных веществ в щелоке и барде при их аэрации имеет место большое пенообразование. Это позволяет применять пенные флотационные способы выделения дрожжей. Так, в последнее время почти повсеместно при производстве дрожжей из сульфитно-спиртовой барды исключена из технологической схемы первая сепарация и заменена флотацией. Практически все дрожжи отходят с пеной и отделяются от бражки. После разрушения пены дрожжевую суспензию разбавляют водой и только тогда сепарируют дрожжи, как правило, в одну ступень. Благодаря полной растворимости в воде лигносульфонатов, окрашивающих щелок, они легко отмы-

ваются, дрожжи получаются светлые, не имеющие горького привкуса. При выращивании дрожжей непосредственно на щелоке, его, естественно, подготавливают так же, как и для спиртового брожения. Особенно при этом уделяется внимание удалению сернистой кислоты и разрушению альдегидбисульфитных соединений. Предварительная продувка паром при этом обязательна. Дальнейшие операции аналогичны уже описанным. Выход сухих дрожжей из сульфитного щелока на 1 т целлюлозы: для хвойной древесины — 150—180 кг; для буковой древесины — 197—230 кг.

Вредность сульфитных щелоков

Несмотря на хорошо разработанный процесс комплексной переработки сульфитных щелоков, на ряде заводов все еще не удается полностью использовать для товарного производства весь щелок, а тем более сульфитно-спиртовую барду, поэтому приходится их сбрасывать в водоемы. Органические вещества щелока и барды и серусодержащие соединения расходуют на окислительные процессы растворенный в воде кислород, что пагубно сказывается на рыбном хозяйстве и приводит в отдельных случаях к гибели рыбы. По данным Р. М. Павлиновой, полная биохимическая потребность органических веществ сульфитного щелока в кислороде (БПК) составляет 414 мг на 1 г вещества. При этом вследствие высокой скорости окисления за первые 5 суток потребляется кислорода при 20° до 68% от всего потребного количества. Таким образом, для окисления всех органических веществ, содержащихся в 1 м³ сульфитного щелока, требуется (при 10%-ном содержании сухих веществ, в том числе при 11,5%-ном зольном остатке) следующее количество кислорода: БПК = 0,414 · 88,5 = 36,64 кг/м³ и пятисуточное БПК₅ = 24,9 кг/м³.

В результате переработки щелока на спирт с утилизацией сбраживаемых сахаров БПК щелока снижается не менее чем на 37%, а при полной утилизации углеводов для производства спирта и дрожжей — ровно вдвое по сравнению с сырым щелоком и составляет около БПК₅ = 12,5 кг/м³. Это все еще высокий показатель, не позволяющий сбрасывать в водоемы барду даже после утилизации всей углеводной части сульфитного щелока.

Норма содержания растворенного кислорода определяется категорией водоема и колеблется в пределах 4—6 г на 1 м³. Такое содержание кислорода еще допустимо для жизни рыб. Максимальное содержание кислорода в воде при 15° составляет около 10 г/м³. Таким образом, допустимо израсходовать на окисление в среднем только половину растворенного кислорода, т. е. на 1 м³ барды необходимо иметь около $\frac{12,5 \cdot 1000}{10 - 5} = 2500$ м³ воды в водоеме, а при сыром щелоке в 2 раза больше.

Если принять обычный отбор щелока (10 м^3 на 1 т целлюлозы) и среднюю производительность целлюлозного завода 200 т , то количество сбрасываемого щелока (без его утилизации) составит 2000 м^3 в сутки, или в среднем $0,023 \text{ м}^3$ в секунду. Следовательно, дебит реки даже при условии равномерного распределения всего щелока по потоку, что практически невозможно, должен для данного случая быть около 100 м^3 в секунду. Кроме кислородного обеднения водоемов, спуск щелока или барды, представляющих собой хороший питательный субстрат, ведет к развитию в воде микроорганизмов и появлению так называемых грибных обрастаний, закрепляющихся на различных погруженных предметах; отмирая, они дают начало гнилостным процессам и, отрываясь в виде хлопьев, загрязняют реку на большом протяжении.

Спуск отходов производства в водоемы общественного пользования ограничен в СССР весьма жесткими законоположениями, что исключает всякую возможность спускать щелоки без их очистки или обезвреживания. Наилучшей формой обезвреживания является использование щелоков. Однако, как уже указывалось, полная утилизация щелока и барды еще не достигнута, а следовательно, проблема их обезвреживания остается окончательно не разрешенной.

В ряде государств щелок и барду используют в качестве топлива, потому что для обеспечения внутренних нужд страны приходится пользоваться импортным топливом. Весьма характерными в этом отношении являются, например, Швеция, Норвегия и др., широко использующие приемы выпаривания и последующего сжигания щелока и барды в топках паровых котлов непосредственно на целлюлозно-бумажных комбинатах. Однако в данном случае на первый план выдвигаются конъюнктурные вопросы. Уж если затрачивать средства на выпарку барды, то можно найти таким концентрированным продуктам другое применение в народном хозяйстве.

Глава 27

ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФИТНО-БАРДЯНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Сульфитный щелок после сбраживания его на спирт и дополнительного использования пентоз для производства дрожжей содержит в основном соли лигносульфоновой кислоты. Лигносульфонаты представляют собой системы различной степени дисперсности с изменяющимся в широких пределах молекулярным весом и могут рассматриваться как водорастворимые коллоиды лиофильного характера, обладающие наличием электрического заряда на частицах. Они являются поверхностноактивными веществами и способны ориентированно адсорбироваться на твер-

дых частицах различных тел. Растворы их обладают вязкостью и поверхностным натяжением. Как соли сильной кислоты, лигносульфонаты способны к катионозамещению. Наличие различных активных групп позволяет осуществить конденсацию лигносульфатов с другими веществами и внутреннюю полимеризацию. Эти многообразные свойства позволяют применять их в различных отраслях промышленности: в качестве литейных крепителей, эмульгаторов, диспергаторов, пластификаторов, клеящих средств, дубящих веществ и т. д. Лигносульфонаты используются в виде так называемых сульфитно-бардяных концентратов, которые представляют собой выпаренную до той или иной степени сульфитно-спиртовую или последрожжевую барду. В зависимости от степени обезвоживания различают три вида товарных концентратов: жидкие — содержащие 50% воды, твердые — 20% воды и порошкообразные с влажностью 8—12%. Во всех случаях упаривание барды до 50%-ного содержания сухих веществ является начальной стадией получения концентратов независимо от того, является ли жидкий концентрат товарным продуктом или полупродуктом для дальнейшего обезвоживания барды при получении твердых или порошкообразных концентратов или, о чем будет сказано ниже, будет направлен на сжигание. Поэтому выпарка барды до 50% — 53% сухих веществ является необходимой и наиболее важной частью процесса. Так как в ряде случаев выпариванию подвергают и исходный щелок, вопросы выпарки рассматриваются совместно.

Выпарка сульфитного щелока и барды

При выпаривании сульфитного щелока или сульфитно-спиртовой барды приходится встречаться со специфическими особенностями:

1. Не говоря уже о кислом щелоке, даже при выпаривании щелока после нейтрализации или барды, экстра-пары обладают высокой кислотностью, что требует применения кислотоупорной аппаратуры.

2. Барда, поскольку щелок ранее подвергался нейтрализации известковым молоком, представляет собой насыщенный раствор кальциевых солей, в основном гипса. Гипс, как известно, присутствует в сульфитном щелоке с начала варки и продолжает в нем накапливаться во время варочного процесса. Поэтому независимо от того, упаривается щелок или барда, процесс неизбежно сопровождается отложением солевой накипи на теплопередающих поверхностях выпарных аппаратов, что приводит сначала к резкому снижению коэффициента теплопередачи, а далее — к загипсовыванию аппарата, в связи с чем требуется отключение его на чистку. Это очень важный момент в технологии выпаривания щелока и барды.

3. Низкая начальная концентрация сухих веществ (6—12%) требует испарения большого количества воды для получения продукта, содержащего 50—53% сухих веществ, а следовательно, и больших затрат пара. Поэтому необходимо применять рациональные методы выпаривания, усложняющие технологию выпарки.

В табл. 50 приведен состав жидкостей, которые можно выпаривать. На основании этих данных можно определить количество подлежащей испарению воды для получения 50%-ного концентрата:

Состав жидкостей при выпаривании

Таблица 50

Показатели	Щелок	Барда после производства	
		спиртового	спирто-дрожжевого
Сухие вещества в г/л	90—120	70—110	60—90
Минеральные вещества в г/л . .	10—12	15—25	12—20
Органические вещества в г/л . . .	80—108	55—85	48—70
Сахара в г/л	27—30	6—9	1—2
Кислотность, мл 0,1 н. NaOH на 100 мл жидкости по смешанному индикатору	80—100	10—15	0—10
Активная кислотность (рН)	2	4,5—5,5	5,5—6,5
Удельный вес при 20° в кг/л . . .	1,04—1,05	1,035—1,040	1,030—1,035

Количество испаряемой воды зависит от начальной концентрации растворенных веществ и степени упаривания и может быть вычислено по формуле

$$x = 1 - \frac{C_1}{C_2} \text{ кг,}$$

где:

x — количество испаренной влаги на 1 кг упариваемой жидкости;

C_1 — начальное содержание сухих веществ;

C_2 — концентрация, до которой раствор упаривается.

Пример. Если в барде концентрация растворенных веществ $C_1 = 5\%$ и нужно ее выпаривать до 50%, то количество испаренной влаги составляет

$x_1 = 1 - \frac{5}{50} = 0,9$ кг на 1 кг барды и будет получено при этом 50%-ного концентрата 0,1 кг. Следовательно, на 1 кг продукта надо выпарить $\frac{0,9}{0,1} = 9$ кг воды.

При начальной концентрации растворенных веществ $C_1 = 10\%$, по тем же расчетам нужно испарить 0,8 кг воды и будет получено 0,2 кг продукта. Количество испаряемой воды на единицу продукта составляет только $\frac{0,8}{0,2} = 4$ кг, т. е. более чем в 2 раза меньше.

Отсюда следует, как важно отбирать щелок с высокой концентрацией сухих веществ. Однако и в последнем случае по абсолютному значению количество испаряемой влаги очень велико и расход пара будет высоким.

Для снижения расхода пара щелок или барду выпаривают исключительно на многокорпусных выпарных аппаратах на основе общеизвестного процесса многократного испарения жидкости и использования экстра-паров. В настоящее время применяются выпарные установки, состоящие не менее чем из трех корпусов (количество их доходит и до шести). Естественно, что чем больше корпусов в выпарной батарее, тем ниже расход свежего пара.

Приведем пример работы широко распространенной четырехкорпусной установки, которая, с учетом накипеобразования, чаще работает, как трехкорпусная, так как один из корпусов обычно отключен на чистку. Как видно на рис. 117, коммуникация позволяет выключить на чистку любой из четырех корпусов. Свежий пар подают в корпус I или II, упаренную жидкость отбирают через вакуум-сборники из корпусов III или IV. Вакуум-сборники работают поочередно и по мере их заполнения соединяются с атмосферой. Жидкий концентрат как готовый продукт направляется потребителю или как полуфабрикат — на дальнейшее обезвоживание или в отдельных случаях на сжигание в топках паровых котлов. Из эксплуатационных соображений целесообразно иметь все корпуса выпарной батареи равного размера. Греющий пар, обычно отборный, имеет температуру 127—140°, температура сокового пара последнего корпуса при технически достижимом вакууме 0,15 ата составляет 54—58°. Количество испаренной влаги и температурные перепады по корпусам выпарки распределяются автоматически.

В качестве одного из примеров в табл. 51 приведены данные

Таблица 51

Распределение параметров по корпусам четырехкорпусной батареи

Показатели	Корпуса			
	1	2	3	4
Температура греющего пара, град. .	127	116	103	84,5
Температура кипения щелока, град. .	118,5	106,0	88,0	58,0
Температура вторичного пара, град. .	117,5	104,5	86,0	54,0
Потери от депрессии, град.	10	15	20	40
Потери от гидравлических сопротивлений, град.	1,5	1,5	1,5	—
Полезная разность температур . . .	8,5	10,0	15,0	26,5
Коэффициент теплоотдачи $\frac{\text{кал}}{\text{м}^2 \cdot \text{°C} \cdot \text{час.}}$	1080	840	600	360

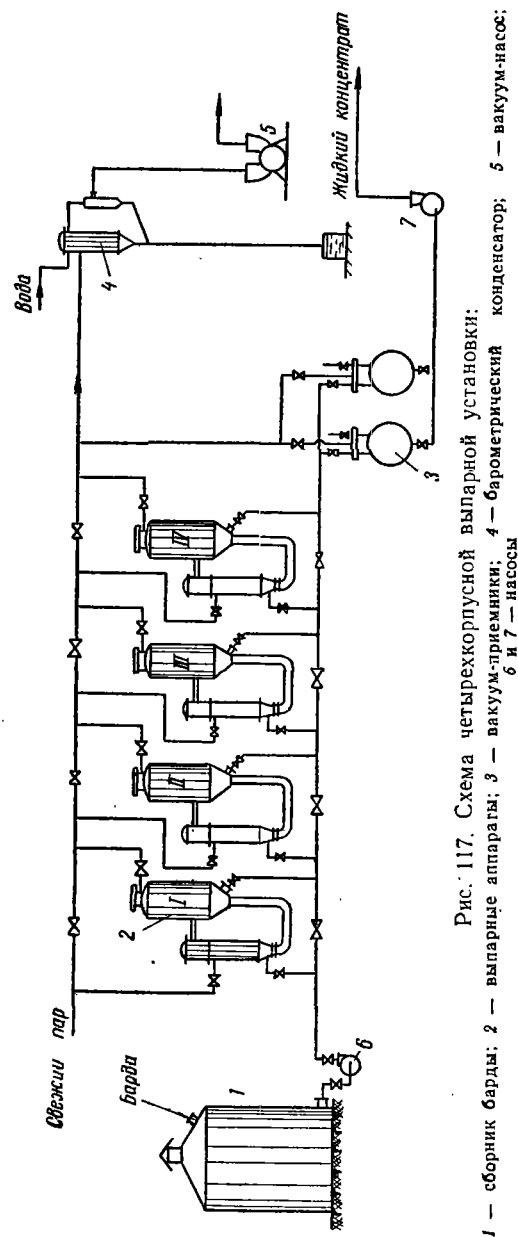


Рис. 117. Схема четырехкорпусной выпарной установки:

1 — сборник барды; 2 — выпарные аппараты; 3 — вакуум-приемники; 4 — барометрический конденсатор; 5 — вакуум-насос; 6 и 7 — насосы

распределения параметров по корпусам четырехкорпусной батареи.

На рис. 117 изображены аппараты с трубчатыми подогревателями системы Котлоаппарат. Загрязненный аппарат отключается на чистку. Чистка аппаратов длительна и трудоемка. Еще и до сих пор на отдельных заводах вручную чистят трубки при помощи скребков, закрепленных на длинных стальных прутьях. Для облегчения чистки накипь иногда разваривают щелочью или содой, тогда она становится более рыхлой и легче снимается.

Предложено много различных приемов предупреждения накипеобразования. Среди них заслуживает внимания метод, при котором в выпарной аппарат вводят суспензию свежесозданного гипса. Этим в растворе создаются центры кристаллизации гипса и он, выделяясь из раствора, отлагается не на греющей поверхности, а садится на введенный затравочный кристалл. Такой способ испытан в промышленности и дал хорошие результаты. Стремление к повышению числа корпусов в выпарной батарее вполне себя оправдывает с теплотехнической стороны, так как удастся значительно сократить расход пара. Однако рассмотренный выше способ с отключением корпусов на чистку при данной конструкции выпарного аппарата не позволяет решить вопроса о переходе на многокорпусную выпарку. Решать этот вопрос можно одновременно с переходом на новые конструкции аппаратов и новые приемы удаления накипи.

На рис. 118 показана схема выпарного аппарата системы Котлоаппарат с выносным трубчатым подогревателем. Среди ранее применяемых аппаратов Баджера Кестнера и др. с внутренним расположением трубок он был наиболее приемлем для выпарки щелока и барды главным образом из-за удобства очистки трубок. В современной выпарной технике трубчатые поверхности нагрева совершенно исключены и подогреватели выполняются в виде пластинчатых теплообменников, а механическая очистка заменена растворением отлагающихся осадков кислым конденсатом соковых паров. Один тип такого аппарата (системы Рамен), представленный на рис. 119, имеет следующие особенности: сепаратор разделен на два этажа, каждый из них связан со своим выносным подогревателем, представляющим собой пластинчатый теплообменник. Циркуляционные насосы обеспечивают многократную циркуляцию (кратность 10—12) и линейную скорость до $2,5 \text{ м/сек}$. Это повышает коэффициент теплопередачи до $1500\text{—}1700 \text{ кал/м}^2 \text{ } ^\circ\text{С час}$ и снижает отложение накипи на поверхностях. Не останавливая работу аппарата в целом, поочередно отключают один из этажей сепаратора с соответствующим подогревателем, и циркуляционный насос начинает пропускать через систему горячий кислый конденсат. Перед отключением оставшийся в сепараторе щелок при помощи насоса перекачивают в дублирующую часть аппарата.

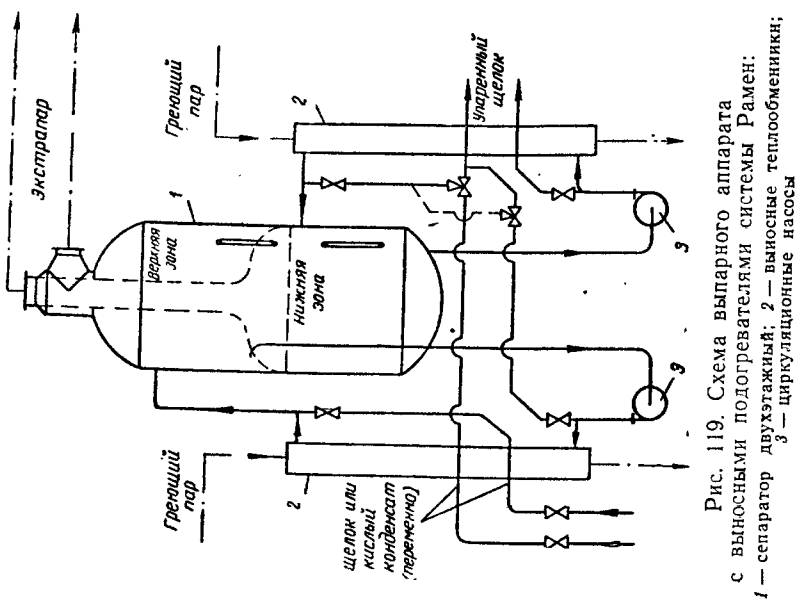


Рис. 119. Схема выпарного аппарата с выносными подогревателями системы Рамен:
1 — сепаратор двухэтажный; 2 — выносные теплообменники;
3 — циркуляционные насосы

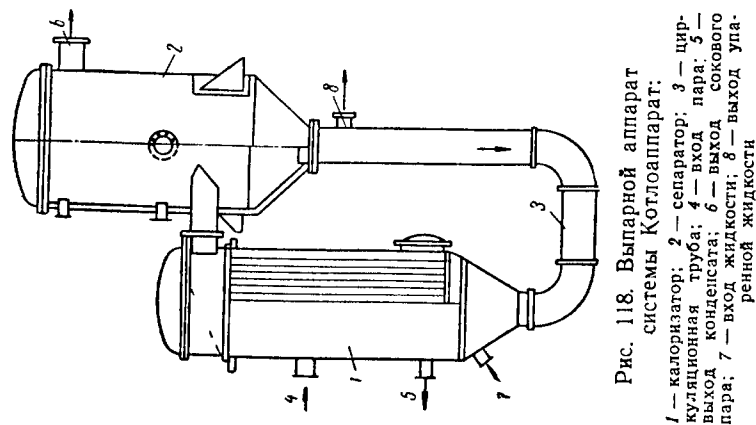


Рис. 118. Выпарной аппарат системы Котлоаппарат:

1 — калоризатор; 2 — сепаратор; 3 — циркуляционная труба; 4 — вход сокового пара; 5 — выход сокового пара; 6 — вход жидкости; 7 — выход упаренной жидкости; 8 — выход упаренной жидкости

Щелок или барда поступает одновременно в оба этажа сепаратора (если оба в работе) или соответственно в один из них, где происходит частичное испарение. Из нижней части соответствующего этажа сепаратора циркуляционным насосом щелок или барда через подогреватель подается вновь в верхнюю часть сепаратора и соответствующее количество упаренного щелока тем же насосом перекачивается в следующий корпус. Соковый пар выводят через верхний штуцер, он направляется в подогреватель следующего корпуса. При такой конструкции выпарного аппарата легко создать пяти- и шестикорпусную выпарку.

Так как растворимость гипса в щелоке с повышением температуры уменьшается, естественно, что первые корпуса, работающие при более высоких температурах, будут затгипсовываться быстрее последних. Поэтому периодичность чистки подогревателей для каждого корпуса будет различной. Так, для шестичленной батареи соблюдается такая периодичность чистки подогревателей:

- 1-го корпуса ежедневно;
- 2-го 4 раза в неделю;
- 3-, 4-, 5-, 6-го 2 раза в неделю

Помимо гипса, на теплопередающих поверхностях отлагается слой органической накипи, несмываемой кислым конденсатом. Для ее удаления 1—2 раза в год аппарат обрабатывают концентрированной (60%-ной) азотной кислотой.

Другая группа выпарных аппаратов (Розенблад) для предотвращения загипсовывания теплопередающих поверхностей построена по принципу переменных каналов. Выпарной аппарат представляет собой подогреватель, соединенный с двумя сепараторами. В подогревателе каналы для пара и жидкости (щелок, барда) имеют геометрически равную форму и одинаковое расстояние между пластинами. Это позволяет изменять ход пара и жидкости по каналам. Так, в определенном положении условно по первому каналу проходит жидкость, по второму пар. Поверхность первого канала начинает загипсовываться. Тогда потоки переключают: в первый канал подается пар, во второй — жидкость. Так поверхности теплообмена все время содержатся в рабочем состоянии и нет необходимости отключать аппарат на чистку. Особенностью аппарата является постоянная циркуляция кислого конденсата по паровым каналам подогревателя, для чего устанавливается специальный циркуляционный насос. Он же откачивает конденсат в следующий корпус. Второй насос служит для перекачки упариваемой жидкости в следующий корпус. По этому же способу осуществляется выпарка в 5- и 6-членной батарее. Принципиальная схема аппарата Розенблад и переключение каналов показаны на рис. 120.

Распределение температур по корпусам зависит от параметров греющего пара, т. е. температуры 1-го корпуса, так как

в последнем, находящемся под вакуумом, она во всех случаях примерно одинакова (56—60°). Приводим один из характерных примеров (табл. 52).

С целью экономии тепла большое значение имеет рациональное использование конденсатов из всех корпусов выпарки. Конденсат корпуса, обогреваемого свежим паром, используется весьма просто, сложнее использовать кислые конденсаты экстрапаров.

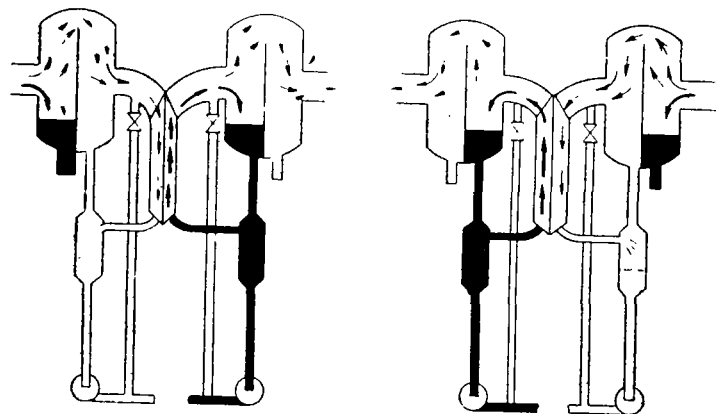


Рис. 120. Схема выпарного аппарата системы Розенблад с переменными каналами

В настоящее время на ряде предприятий применяется способ последовательного нагрева конденсатов путем передачи их в конденсаторы особой конструкции предшествующего, т. е. более высокотемпературного корпуса батареи.

Распределение температур по корпусам

Таблица 52

	Корпус					
	1	2	3	4	5	6
Температура в корпусе в °С . . .	115	100	90	80	70	60
Выпарено влаги в % от общего количества	23	21	21	17	11	7

В этом случае каждый корпус имеет свой конденсатор. Последний оборудован 3—5 тарелками, на которые насосом подается конденсат последующего корпуса и туда же поступает конденсат данного корпуса. Так как температура поступающего на тарелки конденсата ниже паров самоиспарения, последние конденсируются, а неконденсируемые газы, пройдя тарелки, отводятся. Из нижней части конденсатора (рис. 121) конденсат насосом подается в конденсатор предшествующего корпуса, и так от последнего до второго. В конечном итоге получается один вид

горячего кислого конденсата, который используется для подогрева щелока или воды и собирается в сборник, откуда расходуются на промывку поверхностей теплообмена.

По данным фирмы Рамен, при перепадах температур на шестичленной батарее с 120° до 56° можно достичь расхода тепла 100 ккал на 1 кг испаряемой влаги. Достигнуты результаты для 5-корпусной выпарки — 140 ккал/кг влаги, для 6-корпусной выпарки — 115 ккал/кг влаги.

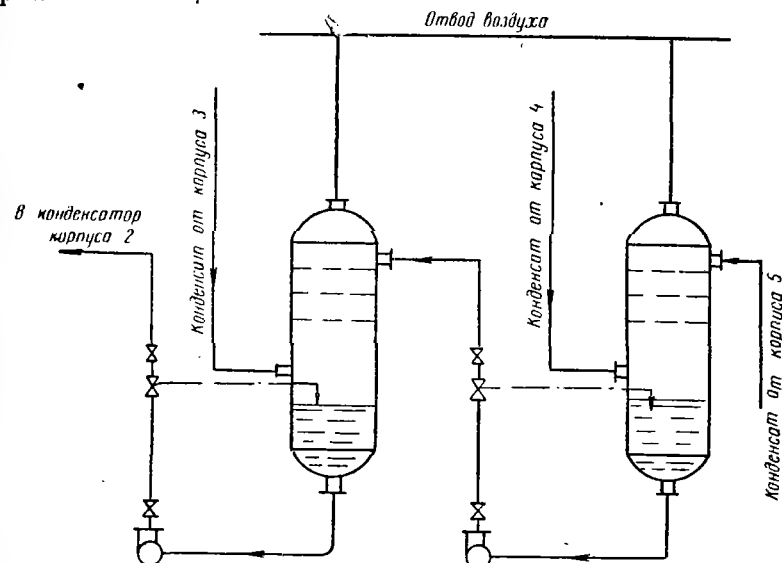


Рис. 121. Схема отвода и использования конденсата

Как известно, растворимость гипса при высоких температурах незначительна и последний, естественно, будет выпадать из раствора. Отсюда целесообразно (если позволяют местные условия) осуществить предварительный перегрев щелока или барды до подачи их на выпарку. Перегревают щелок в специальных подогревателях до температуры 160°.

Все вышеизложенное, а именно: новые конструкции аппаратов, циркуляция, применение кислого конденсата для очистки теплопередающих поверхностей, рациональное тепловое использование кислых конденсатов и т. п. создает предпосылки для осуществления рациональной и высокопроизводительной выпарки сульфитных щелоков и барды.

Выпарка бражки с одновременным отбором водно-спиртовых паров

В целях экономии тепловых затрат при брагоперегонке и выпаривании барды целесообразно объединить эти процессы и упаривать бражку, выделяя в паровую фазу содержащийся в ней

спирт. Такие установки в последнее время находят все более широкое применение. На рис. 122 приведена схема шестиступенчатой выпарки бражки.

Бражка из бродильного отделения, предварительно нагретая в противопоточном теплообменнике 2, поступает в пятый корпус выпарной батареи 1 навстречу отходящим парам из испарителя пятого корпуса. На схеме условно вынесена колонка, на самом деле тарелки расположены в самом сепараторе. Частично упаренная бражка из сепаратора проходит в шестой корпус, также навстречу эстра-пару. Из шестого корпуса частично упаренная бражка, освобожденная от спирта, направляется в четвертый корпус, а из него последовательно в первый, второй и третий. Из третьего корпуса выходит готовый упаренный концентрат, содержащий 50—53% сухих веществ.

По этой схеме спирт из бражки выделяется в четвертом, пятом и шестом корпусах выпарки. Первый, второй и третий корпуса предназначены для упаривания щелока, уже не содержащего спирта. Как видно на схеме, свежий пар подается в первый корпус и дальше используются экстра-пары последовательно по корпусам от первого к шестому. Бражка поступает в пятый корпус, при этом часть спирта испаряется и уходит с экстра-паром в подогреватель шестого корпуса, откуда в виде конденсата собирается в сборник 3. Увлеченная с соковым паром бражка отделяется в специальном сепараторе 4 и сливается по обратной трубе в пятый корпус выпарной батареи. Бражка из пятого корпуса, как сказано выше, поступает в шестой корпус, навстречу экстра-пару. Здесь также отделяется унос при помощи сепаратора. Увлеченная парами бражка возвращается в шестой корпус, а водно-спиртовые пары конденсируются в поверхностном конденсаторе 5 и направляются в тот же сборник конденсата 3. Неконденсирующиеся парогазовые продукты проходят промывалку 6 и удаляются через вакуум-насос 7. Освобожденная от спирта бражка из шестого корпуса проходит подогреватель 8 и далее поступает на выпаривание в четвертый корпус. Этот корпус, так же как и пятый, оборудован тарельчатыми колонками 9 для укрепления спиртового конденсата, полученного на 5-й и 6-й ступенях выпарки. Этот конденсат, имеющий концентрацию спирта около 3%, насосом подается на верхнюю тарелку колонны и стекает вниз. Навстречу ему идет пар из испарителя четвертого корпуса и выпаривает спирт из конденсата. Укрепленные пары спирта, как экстра-пар четвертого корпуса, идут в калоризатор 5-го корпуса, как обычно где, конденсируясь, образуют раствор, содержащий до 16% спирта, который собирается в сборнике крепкого конденсата 10, откуда далее направляется непосредственно на ректификационную колонну. Конденсат первого корпуса возвращается в котельную. Горячий конденсат 2-, 3-, 4-й ступеней собирается в сборнике конденсата и используется для нагрева

теплообменников 8 и 11, далее собирается в сборник и затем используется для промывки выпарных аппаратов.

Полученный после первой выпарки жидкий концентрат уже в таком виде может быть использован как товарный продукт в ряде отраслей промышленности. Однако для удешевления транспортировки часто получают твердые концентраты, содержащие до 20% влаги. Для упаривания от 50 до 80% сухого вещества применяются специальные выпарные аппараты. Порошки получают путем высушивания жидких 50%-ных концентратов на барабанных сушилках, в которых равномерная пленка жидкого концентрата распределяется на поверхности вращающегося цилиндра, обогреваемого изнутри паром. Подсохшая пленка снимается шаберными ножами. Конструкция барабанных сушилок аналогична сушилкам для дрожжей, описанным в соответствующей главе. Кроме барабанных сушилок, для получения порошкообразных концентратов применяются распылительные сушилки.

Выпарка щелока и барды дымовыми газами

Если в качестве теплоносителя использовать не пар, а сухой газ, выпаривание можно осуществить путем непосредственного контакта испаряемой жидкости с теплоносителем. Для этого не нужна дорогостоящая кислотоупорная аппаратура, отпадают затруднения, вызываемые накипеобразованием. С теплотехнической точки зрения такой процесс менее рентабелен. Однако наличие ряда преимуществ перед паровой выпаркой позволяет рекомендовать этот метод выпаривания в тех случаях, когда оказывается невозможным использовать отбросное тепло отходящих дымовых газов ТЭЦ целлюлозно-бумажных комбинатов. Однако подсчеты показывают, что количество тепла, содержащегося в отходящих дымовых газах, может оказаться недостаточным для упаривания всей сульфитно-спиртовой барды. Поэтому появляется необходимость в дополнительной затрате топлива для получения горячего газа как теплоносителя. В качестве примера может служить схема одной из действующих установок, приведенная на рис. 123.

Сульфитно-спиртовая барда из сборника 1 подается насосом в один из двух циркуляционных баков 2, работающих поочередно. Частично барда упаривается в скруббер 3, куда подаются отходящие газы ТЭЦ. Контакт с газом осуществляется с помощью форсунок, разбрызгивающих барду до тонкодисперсного состояния. Зола, продукты неполного горения и другие механические примеси частично улавливаются на песочнице 4 и в конусах циркуляционных баков 2. По достижении заданной степени упаривания полупродукт передается насосом 5 в циркуляционные баки второй ступени 6, из которых направляется на окончательное упаривание в скруббер 8, где теплоносителем являются газы,

образовавшиеся в результате сжигания топлива в специальных топках 9. По достижении заданной степени упаривания товарный концентрат с помощью циркуляционного насоса 7 подается в сборник 10 готового продукта или непосредственно в железнодорожные цистерны 11.

Недостатком такого концентрата является засоренность его взвешенными веществами, содержание которых достигает 6—8%. Эти вещества не снижают качества концентрата, но приводят

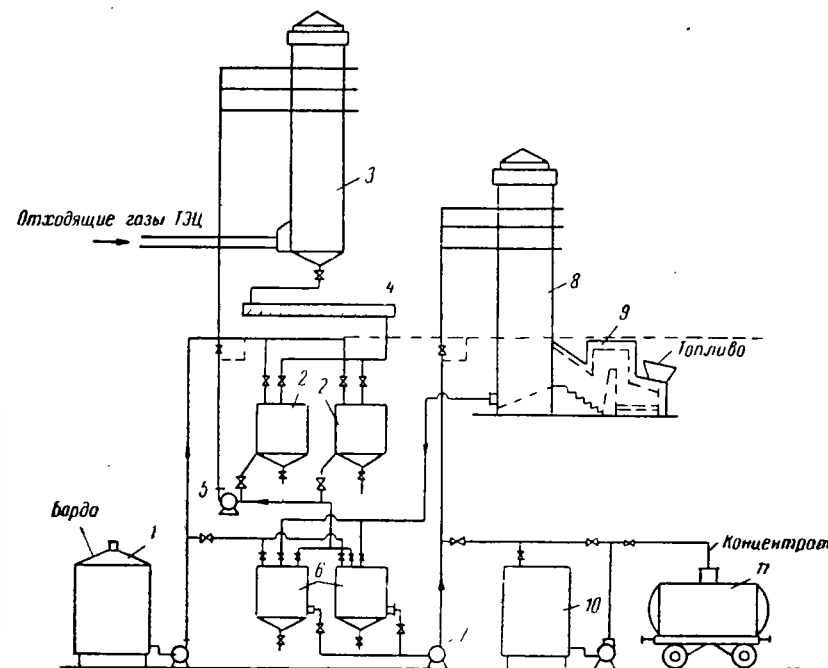


Рис. 123. Схема газоконтактной выпарки

к затруднениям при разгрузке цистерн и запасных емкостей. Контактная выпарка особенно успешна при сжигании малозольного древесного топлива. При сжигании каменноугольного, особенно пылевидного высокозольного топлива необходимо специально очищать газы или упаренную барду от взвешенных веществ, что пока затрудняет массовое применение этого метода для получения концентратов.

Изменение свойств лигносульфонатов

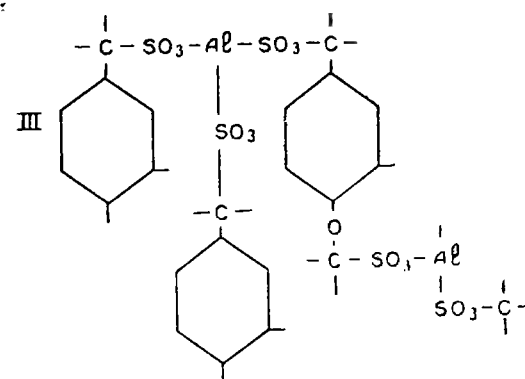
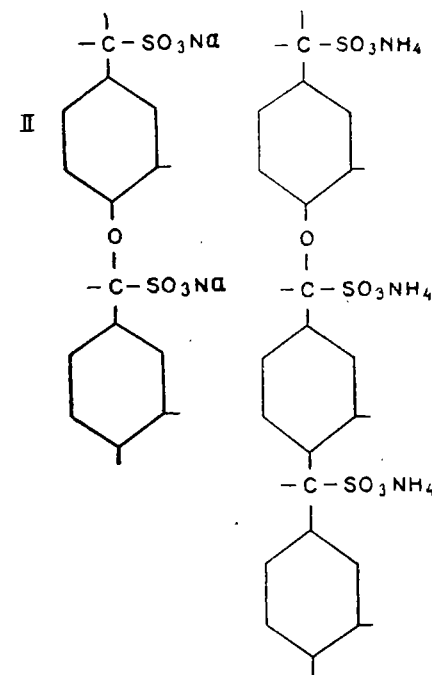
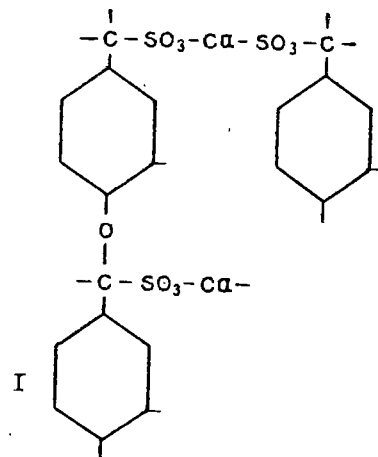
Простое концентрирование растворенных в сульфитном щелоке лигносульфонатов не может изменить их свойств. За последние годы были проведены большие исследования, направленные

на изыскание возможности изменять свойства сульфитно-бардяных концентратов. В основном наметилось два таких пути: а) замещение в обычном лигносульфонате катиона кальция на другие (Na, NH₄, Al, Mg), каждый из которых сообщает исходному продукту новые свойства; б) термическая обработка сульфитно-бардяных концентратов при различных условиях.

Известно, что если сульфитно-бардяной концентрат, содержащий 50% сухих веществ, подвергнуть в течение часа воздействию температуры 170° при соответствующем давлении, то в результате полимеризации значительно увеличиваются частицы лигносульфонатов.

Термообработка концентрата приводит к снижению доли фракции лигносульфоната с низким молекулярным весом, что резко меняет его свойства. При замещении кальциевого катиона в лигносульфонатах на одновалентные удается получить растворы, обладающие большей текучестью. При этом явно изменяется структура элементарных частиц. Это можно заметить по изменению структурной вязкости коллоидных растворов и по повышению, по сравнению с обычным кальциевым концентратом, скорости диффузии. Напротив, при введении в раствор концентрата соединений, содержащих многовалентные металлы, текучесть растворов снижается и резко проявляется внутренняя структура коллоидных частиц.

Приблизительно объяснить это явление можно на основании того, что двух- и трехвалентные катионы, поскольку радикал лигносульфоновой кислоты является одноосновным L—SO₃H в значительной степени укрупняют коллоидную частицу, связывая цепи лигносульфонатов в более крупные агрегаты. Напротив, замещение кальциевого катиона на одновалентный (Na, NH₄) придает коллоиду совершенно иную структуру в виде удлиненных тонких цепей:

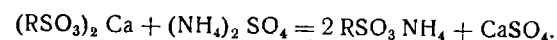


Приведенные схематические формулы в некоторой степени подтверждают высказанное предположение. По схеме II (одновалентные катионы) не образуются сложные агрегаты, как это видно на схеме I (двухвалентные катионы) и тем более на схеме III (трехвалентные катионы).

Характер катиона действительно резко изменяет свойства сульфитно-бардных концентратов. Так, если рассматривать их как связующие крепители для литейного производства, то сухая прочность песчаных стержней резко изменяется в зависимости от валентности катиона, что наглядно иллюстрируется следующими данными:

Катион	NH ₄	Na	K	Ca	Zn	Fe ⁺⁺	Ni	Al	Fe ⁺⁺⁺
Сухая прочность на разрыв, кг/см ²	5,4	4,9	5,3	1,6	1,8	1,6	1,6	1,2	0,4

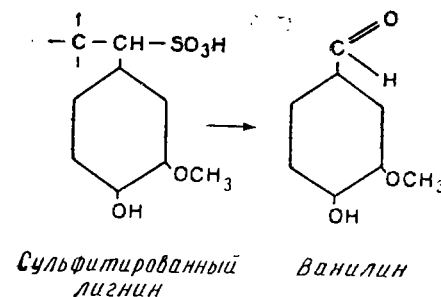
Производство замещенных сульфитно-бардных концентратов осуществить несложно. Для этого необходимо несколько упаренную барду, например до 15—20% сухого вещества, обработать крепким раствором сульфата натрия или сульфата аммония. В результате реакции катионозамещения образуется в растворе соответствующая соль лигносульфоновой кислоты и гипс, например,



Получение ванилина из лигносульфонатов

Одной из первых попыток использовать лигносульфонаты не как коллоидные растворы, а для производства новых химических продуктов является получение ванилина. Ванилин представляет собой альдегид, относящийся к ароматическому ряду органических соединений, и находит себе применение как душистое вещество при изготовлении пищевых, винных и парфюмерно-косметических изделий. Кроме того, ванилин применяется в фармакологии для синтеза лекарственных препаратов.

В природе ванилин встречается в стручках ванили, произрастающей в тропической полосе, в количестве 1,5—2,5%. С развитием тонкой химической технологии ванилин стали получать синтетически из различных химических веществ. Так, известны способы получения ванилина из эвгенола, пирокатехина, гваякола и других веществ. Однако все эти сырьевые источники являются дорогостоящими и дефицитными, поэтому, естественно, идут поиски более доступных и близких по своему строению веществ для синтеза ванилина. Лигнин и в особенности лигносульфонаты сульфитного щелока или барды спиртовых заводов оказалось возможным использовать для этих целей. Исходя из формулы сульфитированного лигнина (лигносульфонаты), можно легко представить возможность получения ванилина из этих продуктов.



Этот процесс освоен промышленностью. Первый опытный завод был пущен при Сясьском целлюлозно-бумажном комбинате в 1953 г. Технология получения ванилина из лигносульфонатов состоит из следующих основных производственных операций:

- 1) щелочное окисление лигносульфонатов для получения ванилата натрия;
- 2) разрушение ванилата натрия и освобождение ванилина;
- 3) извлечение ванилина экстракцией органическими растворителями;
- 4) очистка ванилина-сырца, кристаллизация и сушка продукта.

Принципиальная технологическая схема производства ванилина из лигносульфонатов показана на рис. 124.

В смесителе 1 готовят реакцию смесь, состоящую из жидкого сульфитно-бардного концентрата и раствора едкого натра. Эта смесь поступает в реактор 2, снабженный механической мешалкой и паровой рубашкой для обогрева паром. К концу операции содержимое реактора представляет собой щелочной раствор, содержащий ванилат натрия, лигнинные вещества и побочные продукты реакции. Ванилин из ванилата выделяется в нейтрализаторе 3, в который подается из мерника 4 серная кислота. Масса из нейтрализатора подается в экстрактор 5, обогреваемый глухим паром. Экстрагируют бензолом, который циркулирует в экстракционной установке. Экстракт ванилина в бензоле из верхней части экстрактора, пройдя ловушку 6, направляется в испаритель 8. Пары бензола конденсируются в конденсаторе 7, откуда бензол поступает в экстрактор. Для компенсации потерь, а также в начале экстракции свежий бензол можно подавать в экстрактор из сборника бензола 9. В испарителе после отгонки бензола остается ванилин и часть лигнинных смол, также экстрагируемых бензолом. В таком полупродукте содержится 40—50% ванилина и 50—60% смол. Практически приемлемым оказался прием перевода ванилина в его альдегидбисульфитное соединение, хорошо растворимое в воде, в то время как смолы не бисульфитируются и остаются в твердой фазе. Эта операция осуществляется в аппарате бисульфитаторе 10, куда подается полупродукт из сборника 17, из мерника 11 и 12 водный

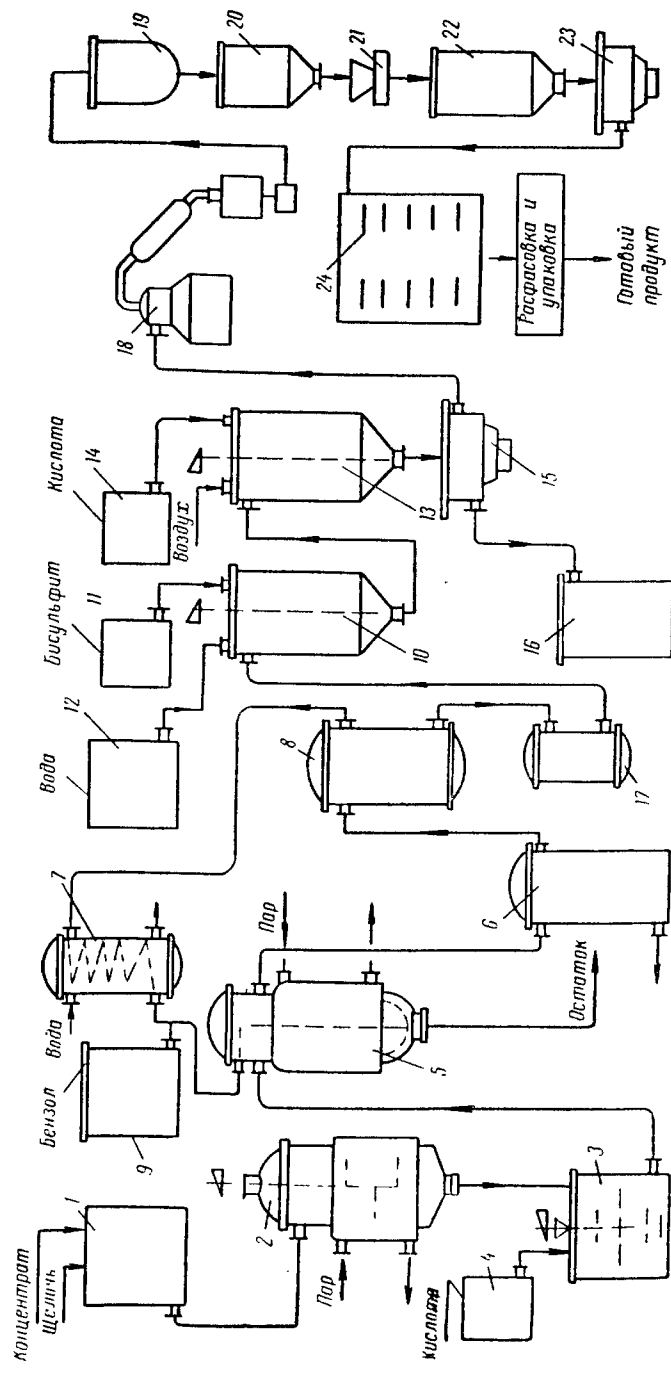


Рис. 124. Технологическая схема производства ванилина из лигносульфонатов:

1 — смеситель реакционной смеси; 2 — реактор; 3 — нейтрализатор; 4, 9, 11, 12, 14, 16, 17 — мерники и сборники; 5 — экстрактор; 6 — доулавливающий аппарат для разложения; 10 — бисульфитатор; 13 — центрифуга; 15 — центрифуга; 18 — вакуум-сублиматор; 19 — адсорбер; 20 — адсорбер; 21 — фильтр; 22 — кристаллизатор; 23 — центрифуга; 24 — сушилка.

раствор бисульфита и вода. Водный раствор ванилинбисульфитного соединения направляется в следующий аппарат 13 аналогичного устройства, где разлагается серной кислотой.

Выделяющийся при этом SO_2 удаляется из раствора путем продувки воздухом. Освобождающийся ванилин благодаря низкой растворимости в воде выпадает из раствора и отделяется на центрифуге 15. Полученный ванилин-сырец содержит около 60% ванилина, а также влагу и остатки смолистых веществ. Далее ванилин очищают методом вакуум-сублимации. Ванилин плавится и кипит при температуре 283° . Однако при этом он сразу же начинает осмолиться. Поэтому разгонку нужно вести в глубоком вакууме (остаточное давление 1—3 мм рт. ст.); температура отгонки при этом около 140° . Чтобы избежать кристаллизации ванилина, холодильник и приемник обогреваются паром.

Последняя ступень очистки ванилина после разгонки заключается в его перекристаллизации из водного раствора. Сначала ванилин растворяют в аппарате 19 водой, раствор пропускают через адсорбер 20 с активированным углем и фильтр 21, после чего охлаждают и кристаллизуют в кристаллизаторе 22. Отделенные на центрифуге 23 кристаллы чистого ванилина направляют в сушилку 24, после чего расфасовывают и упаковывают.

В США в 1952 г. пущен ванилиновый цех при сульфитно-спиртовом заводе в Торольде, вырабатывающий в год около 180 т ванилина чистого и 97%-ного в виде сырья для ряда синтезов. Технология несколько отличается от только что описанной. Основные реакции проходят при подаче в реактор вместо каустика известкового молока и сжатого воздуха. После реакторов жидкость отделяется на центрифугах и подкисляется в два приема, сначала углекислым газом, получаемым из бродильных чанов спиртозавода, затем серной кислотой. Ванилин экстрагируют толуолом, затем очищают и сушат, что мало отличается от ранее описанного.

Химическое осаждение лигносульфонатов

Отделить органические вещества щелока от воды, вместо выпаривания последней, можно путем их химического осаждения. Известно, что лигносульфовый комплекс количественно осаждается, например, основным уксуснокислым свинцом, α -нафтиламином и другими веществами. Эти приемы имеют исключительно лабораторно-аналитическое значение. В промышленных условиях удается осадить органические вещества щелока пока только известью.

На одном из зарубежных заводов осаждают известью вещества сырого сульфитного щелока без предварительного использования его углеводной части. В этом случае осаждение ведется в несколько ступеней в отстойниках 1 (рис. 125).

Первую обработку проводят до $pH=10,5$ для выделения в осадок неорганической части щелока в виде моносulfита, который после отделения от жидкой части используется при изготовлении кислоты. Осветленный раствор подвергают второму осаждению свежей порцией известкового молока до $pH=11-11,5$; при этом выпадает основная масса лигносульфонового комплекса, который отделяют при помощи отстойников 2 и вакуум-фильтров 3. Осадок сходит с фильтра в количестве 70—85% от начального содержания с содержанием 35—40% сухого вещества. Этот осадок на прессе 4 дополнительно отпрессовывают до 50% и направляют на дальнейшую переработку для получения ванилина, пластмасс и других продуктов. Осветленный раствор после отстаивания и фильтрат с вакуум-фильтра все еще содержат значительное

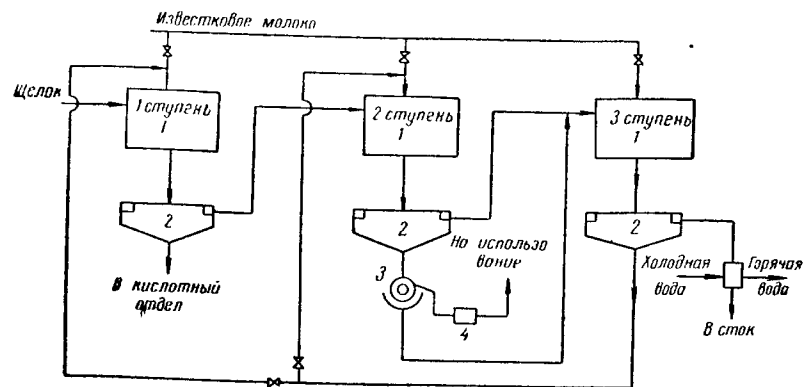


Рис. 125. Схема ступенчатого осаждения растворимых веществ щелока известью

количество лигносульфонатов, осаждения которых удастся достичь только при большом избытке извести, не вступающей непосредственно в реакцию образования нерастворимой основной кальциевой соли лигносульфоновой кислоты. Поэтому их направляют на третью, последнюю ступень осаждения с добавкой свежей порции извести. Этот осадок, содержащий значительную часть свободной извести, используют как реагент для осаждения на первой и второй ступенях осаждения.

При химической обработке сульфитно-спиртовой барды первая операция с целью выделения моносulfита кальция, естественно, отпадает, так как в спиртовом производстве нейтрализуют кислоты и отделяют шламопродукты. Все же и при осаждении органических веществ из сульфитно-спиртовой барды следует пользоваться методом ступенчатого осаждения, позволяющим более полно выделить лигносульфонаты. Пока такой процесс промышленностью не освоен, но имея в виду, что для цементной

промышленности и других потребителей осажденный лигносульфонат вполне приемлем, вероятно, в ближайшем будущем у нас будет такое производство.

Сжигание сульфитного щелока и барды

Теплотворная способность сухого остатка щелока в среднем равна около 4400 кал/кг при зольности в 10%. Естественно, что с увеличением его влажности calorийность убывает. Зависимость эта представлена на рис. 126.

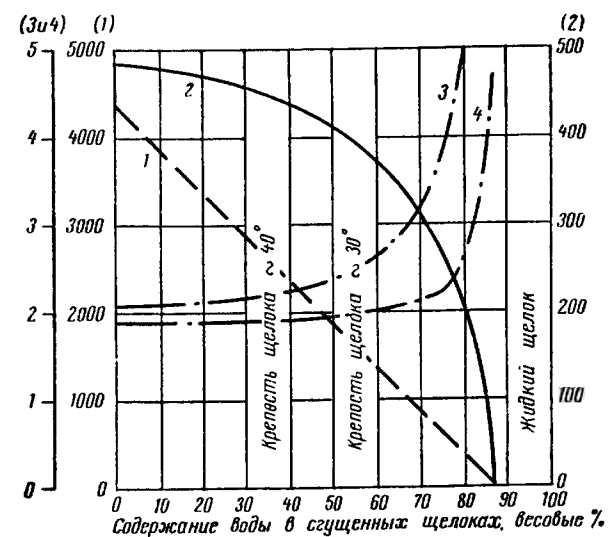


Рис. 126. Теплотворность сульфитного щелока в зависимости от концентрации:

- 1 — теплотворность сгущенного щелока в ккал/кг;
- 2 — теплотворность жидкого щелока в ккал/кг;
- 3 — количество жидкого щелока на каждые 1000 ккал в л;
- 4 — количество воды в кг, которое необходимо выпарить на 1000 ккал тепла

При разбавлении до содержания сухого остатка около 12% calorийность щелока равна нулю, а при дальнейшем разбавлении приобретает отрицательное значение. Другими словами, сжигать щелок или барду при концентрациях ниже 12% сухого вещества можно только при затрате добавочного тепла. Следовательно, экономически сжигание их целесообразно только в концентрированном виде. Этого можно достигнуть предварительным сгущением щелока. Для сгущения необходимо применять наиболее экономичные методы, например выпарку в многокорпусных аппаратах и т. п. При этом исключительно важное значение имеет концентрация исходного щелока, определяемая условиями варки

и методами промывки. Основной целью упаривания сульфитного щелока в Швеции и Финляндии является получение топлива, используемого для сжигания в топках паровых котлов. Чаще всего упаренный щелок сжигают одновременно с другими видами топлива (древесные отходы, мазут, угольная пыль). Упаренный щелок в топливном балансе отдельных предприятий этих стран составляет от 40 до 80%. Для совместного сжигания щелока, сохраняющий жидкую консистенцию, нужно подавать в топку парового котла в тонкораспыленном состоянии. В настоящее время существуют весьма удачные конструкции питателей-горелок для сжигания этого топлива.

Глава 28

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФИТНОГО ЩЕЛОКА

Целесообразность использования углеводной части щелоков для производства этилового спирта и дрожжей не вызывает сомнения. Спорным остается вопрос о том, как использовать сульфитно-спиртовую барду, состоящую в основном из лигносульфонового комплекса. Различные варианты комплексной переработки сульфитных щелоков представлены на рис. 127.

Вариант I — обычная переработка щелока по схеме спирт — дрожжи — концентраты. Концентраты можно выпускать в различной товарной форме как жидкие, твердые или порошкообразные продукты. Методы упаривания барды бывают разные, в частности не исключена возможность применения газоконтактной выпарки (вариант II). В обоих случаях возможно лигносульфонаты выпускать в качестве товарного продукта или направлять на сжигание.

В том случае, когда на сульфитно-спиртовых заводах полностью используется барда, как товарный продукт, упаривание целесообразно начинать в начальной стадии процесса комплексной переработки щелока и предварительно упаривать сульфитные щелока в 2—2,5 раза. Это даст возможность пропорционально сокращать оборудование спиртозавода и производственные помещения, снижать удельный расход пара на брагоперегонку и ректификацию спирта, значительно улучшить качество сула.

Вариант III — для предварительного упаривания может быть использована как паровая, так и контактная выпарка.

Выше была показана возможность химического осаждения лигносульфонатов из барды, при этом осажденный лигносульфонат можно использовать как товарный продукт (специальная марка концентратов) или для сжигания с целью регенерации извести и использования теплотворной способности органической части. Соответствующая схема представлена в виде варианта IV комплексного использования сульфитных щелоков. Если бы уда-

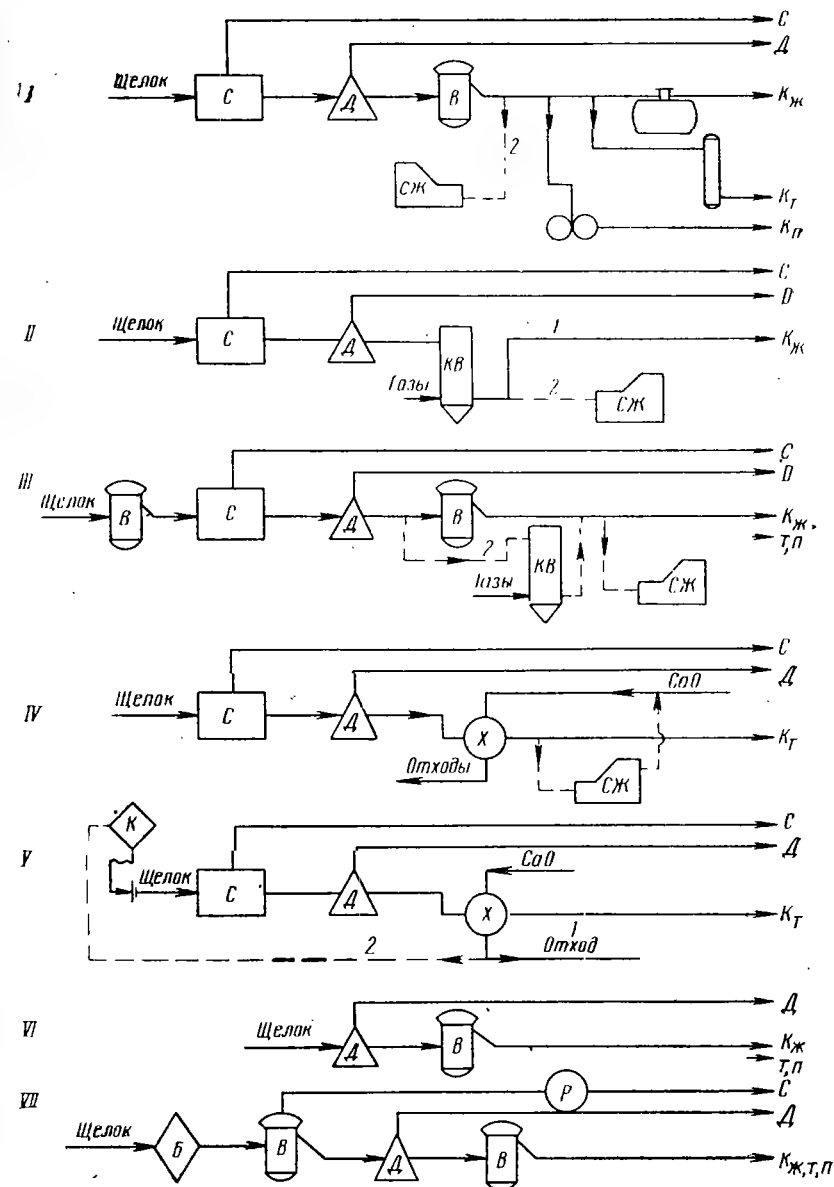


Рис. 127. Комплексные схемы использования сульфитных щелоков:
С — спиртовое производство; Д — дрожжевое производство; В — вакуум-выпаривание;
СЖ — сжигание; КВ — контактное газовое выпаривание; Х — химическое осаждение;
— приготовление кислоты; КЖ, КТ, КП — концентраты — жидкий, твердый и порошкообразный; Б — бражка; Р — ректификация

лось хотя бы частично возратить остающуюся после химического осаждения жидкость и использовать ее для приготовления кислоты (вариант V), можно было бы достичь полного обезвреживания сточных вод сульфитцеллюлозных заводов при одновременном полном использовании всех компонентов щелока.

Во введении указывалось, что на некоторых заводах, обычно малой производительности, целесообразно весь сахар, минуя стадию спиртового производства, направлять для получения дрожжей. В этом случае схема упрощается (вариант VI). Весьма перспективной является схема, совмещающая выпарку с брагоперегонкой, когда на первую ступень выпарки поступает спиртосодержащая бражка. После отгонки спирта барду, содержащую пентозные сахара, можно сначала использовать для производства дрожжей, а последрожжевую бражку подвергнуть окончательному упариванию (вариант VII).

Все перечисленные варианты предусматривают получение спирта, дрожжей и упаривание барды для получения концентратов или сжигания. Такие схемы в настоящее время являются общепризнанными. Однако имеется, кроме того, весьма большое количество схем технологического процесса, предполагающих повышение эффективности его использования. Нет возможности перечислить все эти предложения, но некоторые из них заслуживают внимания, что позволяет дать о них хотя бы краткие сведения.

К способам, имеющим цель уменьшить расход тепла на выпарке щелока, нужно отнести предложения советских инженеров Чувиковского и Ляховецкого и аналогичный способ Паульсона. Общая идея этих способов состоит в том, что щелок выпаривается под давлением паром таких параметров, чтобы образующийся при выпарке соковый пар мог быть использован для варки целлюлозы. Действительно, в этом случае, как показывают расчеты, можно резко снизить расход пара в целом на варку и выпаривание щелока. Существенный недостаток этой схемы заключается в том, что выпарные аппараты работают непрерывно с равномерным расходом пара, а следовательно, и с равномерной выдачей сокового пара, в то время как у варочных котлов расход пара периодический, часто с весьма неравномерным графиком. Это приводит к усложнению парового хозяйства, требующего аккумуляирования пара для выравнивания его расхода на варку.

Имеются предложения использовать соковый пар не на варку целлюлозы, а для брагоперегонки и ректификации спирта или для сушки целлюлозы или бумаги, так как здесь требуется постоянный расход пара. Для брагоперегонки использование сокового пара от выпарки не представит затруднений. Что же касается применения его для сушки бумаги, то при этом возникает опасение коррозионного воздействия на металл сушильных цилиндров. Однако не исключается возможность нейтрализации соковых паров. Высокий тепловой эффект оправдывает устранение этих

затруднений. На отдельных предприятиях за рубежом этот прием используется.

Представляют особый интерес различные способы варки целлюлозы с варочной кислотой, содержащей не кальциевое основание, как обычно, а другие катионы, в частности Na, NH_4 , Mg.

Применяя перечисленные виды оснований для варки целлюлозы, можно разрешить ряд серьезных технических трудностей, имеющих место в настоящее время. Например, при выпарке щелоков, полученных после варки целлюлозы на этих основаниях, практически исключается накипеобразование в выпарных аппаратах, что не только увеличивает их производительность, но и резко удешевляет процесс выпаривания. Весьма интересным оказалось также, что при сжигании упаренного щелока от варок на магниевом основании MgSO_4 , являющаяся основным компонентом зольной части щелока, почти количественно разлагается на MgO и SO_2 ; это позволяет с относительно небольшими потерями регенерировать как основание, так и серу, затраченные на варку. Возмещать потери окиси магния возможно путем добавки соответствующих количеств свежей MgO при нейтрализации щелока, а потери SO_2 — путем сжигания серы обычным способом.

Выше указывалось, что замена Са-иона при получении товарных сульфитно-бардяных концентратов на одновалентные катионы способствует резкому повышению их качественных показателей. Совершенно естественно, что при варках с варочной кислотой, содержащей одновалентные катионы Na или NH_4 , можно без всяких дополнительных затрат получить высококачественные концентраты. Опыты показали, что такие щелоки нормально сбраживаются; общая схема комплексной переработки щелока в этом случае не нарушается, а, напротив, положительно сказывается на всей технологии: повышается качество концентратов, отсутствует гипсация брагоректификационных колонн и накипеобразование в выпарных аппаратах и др.

Много предложений об использовании сульфитного щелока сводится к так называемому мокрому обугливанню путем обработки щелока при высоких температурах и давлении, иногда с добавкой различных химических веществ.

В качестве примера можно указать способ Стреленерта, предполагающего обработку щелока при высокой температуре. Способ основан на том, что серная кислота обладает способностью разлагать лигносульфоновый комплекс. В первой стадии нагрева щелока, к которому добавляется H_2SO_4 , выпадает гипс, который отделяется, а при дальнейшем нагреве до 160° с подачей в автоклав воздуха, поднимающего давление до 18 атм, выделяются обугленные органические соединения. Выпадающий осадок органических веществ можно направить за сухую перегонку или сжигание, так как калорийность его довольно высокая (6000—7000 кал). По утверждению автора способа, в результате

описанной обработки может быть выделено 70—80% органических веществ щелока.

Совершенно в ином свете проведены лабораторные работы на кафедре гидролизных производств ЛТА. Оказалось возможным подобрать такие условия термической обработки жидких сульфитно-бардяных концентратов, что последние вследствие глубокой полимеризации потеряли способность растворяться в воде и в то же время не обуглились, а сохранили свою химическую активность, в частности ионообменную способность. Такие продукты могут найти широкое применение в промышленности.

Вполне очевидно, что будут разработаны совершенно иные способы утилизации сульфитных щелоков, кроме перечисленных, и вопрос о комплексной переработке древесины на основе производства сульфитной целлюлозы найдет рациональное техническое и экономически оправданное решение. Вышеперечисленные примеры использования сульфитных щелоков уже в значительной степени позволяют решить эту важную народнохозяйственную проблему. Однако все еще остается большое количество неразрешенных научно-технических вопросов.

В. МИКРОБИОЛОГИЯ И БИОХИМИЯ В ГИДРОЛИЗНЫХ ПРОИЗВОДСТВАХ

Глава 29

МОРФОЛОГИЯ И РАЗМНОЖЕНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ

В числе основных технологических процессов гидролизной промышленности используется (осуществляемая при помощи живых микроорганизмов) биохимическая переработка получаемого сахара на спирт, белки, витамины и другие ценные продукты.

Гидролизное и сульфитное сусло является особой средой, неблагоприятной для жизнедеятельности микроорганизмов. Эта специфическая среда требует применения специальных микроорганизмов, приспособленных к новым условиям.

Для получения высоких выходов спирта и максимального накопления биомассы дрожжей в возможно короткий промежуток времени необходимо знать биологические и физиологические особенности дрожжей и дрожжеподобных грибов, использовать и подбирать наиболее активные, высокоурожайные их расы. Для того чтобы кормовые дрожжи были полноценнее и содержали разнообразный комплекс витаминов, ферментов, гормонов, жизненно необходимые аминокислоты и антибиотики, нужно изыскивать, выращивать и применять комбинированные культуры микроорганизмов (дрожжеподобные грибки, актиномицеты, некоторые бактерии).

Для создания новых, наиболее эффективных культур микроорганизмов необходимо использовать прогрессивные методы изменения природы микроорганизмов. Полезные свойства и качества микроорганизмов должны быть устойчивыми и должны передаваться по наследству. Следовательно, при выведении новых культур нужно знать закономерности их изменчивости и наследственности.

Основным положением мичуринской биологии является единство живого организма с окружающей средой, поэтому необхо-

димо выращивать культуры микроорганизмов, акклиматизированные к среде данного завода.

В спиртовом и дрожжевом производстве развиваются постоянные микроорганизмы, снижающие выход основных продуктов, а также их качество. Поэтому необходимо изучать постороннюю микрофлору заводов, чтобы эффективно бороться с ней.

Таким образом, для гидролизной промышленности имеют большое значение свойства и жизнедеятельность производственных микроорганизмов.

Рационально управлять производственными биохимическими процессами, а также совершенствовать технологию биохимической переработки гидролизатов и сульфитных щелоков возможно, следовательно, только на основе знаний микробиологии и биохимии брожения и плодотворного применения принципов передовой советской биологической науки.

Предмет микробиологии и биохимии брожения, значение и связь с другими дисциплинами

Микробиология — биологическая наука, изучающая возникновение, развитие, строение и жизнедеятельность мельчайших живых организмов, большинство которых можно видеть только под микроскопом. Они называются микроорганизмами или микробами, отсюда и название науки.

Микроорганизмы распространены в природе всюду — от Северного полюса до Антарктиды. Они существуют в почве, в воде и в воздухе. Такому распространению микроорганизмов способствует их легкая приспособляемость к условиям жизни.

Микроорганизмы участвуют в разнообразных процессах превращения и круговорота веществ в природе. Они играют большую роль в почвообразовательных процессах, в повышении плодородия почвы.

Жизнедеятельность микробов широко используется в промышленности для получения ферментов, витаминов, стимуляторов роста, бактериальных удобрений.

На применении дрожжевых грибов основано производство технического и пищевого спирта, белковых и пекарских дрожжей, винокурение, пивоварение, хлебопечение; молочнокислые бактерии используются для получения различных молочных продуктов. Промышленное производство ацетона, высших спиртов, органических кислот также основано на использовании микроорганизмов.

Кроме промышленности и сельского хозяйства, микробиология применяется в медицине. Микробы являются единственным источником получения антибиотиков. Многие микроорганизмы являются возбудителями различных болезней растений, живот-

ных и человека. В хирургии и гигиене используются методы дезинфекции и стерилизации.

Таким образом, распространенность и разнообразная деятельность микроорганизмов связывают микробиологию с такими науками, как почвоведение, агрономия, геология, фитопатология, с медицинской и рядом технических наук.

Микробиология как наука возникла во второй половине XVII века. Впервые мельчайшие живые существа наблюдал Афанасий Кирхер, но его наблюдения носили случайный характер. После изобретения микроскопа голландский ученый А. Левенгук (1632—1723) открыл и описал многие микроорганизмы.

Русский ученый М. М. Тереховский (1740—1796) исследовал вопрос о влиянии на микроорганизмы нагревания, охлаждения, различных реагентов. В своих работах он делает вывод, что микроорганизмы не могут зарождаться самопроизвольно.

Работы других исследователей были посвящены в основном описанию микроорганизмов, они не связывали микробиологию с практикой. Только во второй половине XIX в. работами крупного французского ученого Л. Пастера (1822—1895) начинается период изучения деятельности микроорганизмов, их роли и значения в природе и технике. С этого времени исследователи изучают физиологические, т. е. жизненные функции микроорганизмов, природу, происхождение и различные биохимические процессы, связанные с их жизнедеятельностью.

Пастер впервые установил, что брожение вызывают живые микроорганизмы, т. е. природа брожения не химическая, а биохимическая, что некоторые виды брожения (спиртовое, маслянокислое) могут происходить в среде, лишенной кислорода. Своими многочисленными исследованиями он доказал, что микроорганизмы самопроизвольно зарождаться не могут. С именем Пастера связано возникновение технической микробиологии. Другие работы этого ученого также показали огромную роль микроорганизмов в природе и в жизни людей.

Работы немецкого ученого Р. Коха (1843—1910), разработавшего методику получения чистых культур микроорганизмов, имели большое значение в установлении правильной их систематики.

Огромна роль наших русских ученых в развитии микробиологии и биохимии. Общеизвестным основателем микробиологии в России считается Л. С. Ценковский (1822—1877). Его научная деятельность была посвящена главным образом исследованию низших организмов. Он показал, что большая часть простейших (инфузории, амёбы) представляют собой организмы, состоящие из одной клетки.

Выдающемуся ученому И. И. Мечникову (1845—1916) принадлежит известная фагоцитарная теория борьбы организма с болезнетворными бактериями. Большое значение для развития сельскохозяйственной и технической микробиологии имели труды С. Н. Виноградского, В. Л. Омелянского, Н. Н. Худякова

и других. Большие заслуги по исследованию микрофлоры арктических вод у Б. Л. Исаченко.

Основоположником учения о вирусах является Д. И. Ивановский (1864—1920). Академик Н. Ф. Гамалея (1859—1949) изучал многие вопросы медицинской микробиологии, в 1899 г. он открыл явление бактериофагии.

Характерной чертой развития современной технической микробиологии является широкое практическое применение различных микроорганизмов, в результате чего возникают новые биохимические производства, новые отрасли промышленности.

На основании микробиологических и биохимических исследований получили широкое развитие бродильная, гидролизная и сульфитная дрожжевая, антибиотическая, ферментная и витаминная отрасли промышленности.

На основании исследований отечественных ученых в 30-е годы нашего века в Советском Союзе начало развиваться производство спирта и кормовых дрожжей из непищевого сырья.

Общая характеристика микроорганизмов

В группу микроорганизмов объединяют организмы, большинство из которых можно видеть только под микроскопом. Микроорганизмы очень малы по размеру и имеют сравнительно простое строение. Основными группами микроорганизмов являются следующие:

1. Бактерии; представляют собой простейшие (в основном одноклеточные) организмы, размножающиеся путем деления.

2. Дрожжи; в эту группу объединяются одноклеточные, бесхлорофильные грибы; для них необходимы безазотистые источники углеродистого питания (в основном сахара), вызывающие спиртовое брожение и образующие внутри клетки споры, заключенные в общую сумку; но некоторые микроорганизмы (дрожжеподобные грибки) последней способностью не обладают.

3. Плесневые, или муковые, грибы (в переводе мукор — означает плесень). Большинство плесневых грибов является многоклеточными организмами. Тело грибов состоит из сильно разветвленных нитей (гифы), образующих грибницу — мицелий. От некоторых гифов мицелия поднимаются более толстые нити — спорангиеносцы, на которых находится спорангий с образующимися в нем спорами — органами размножения плесневых грибов (рис. 128).

4. Актиномицеты — лучистые грибки, одноклеточные микроорганизмы, относящиеся к переходным формам между бактериями и грибами, имеют нитчатое, ветвистое строение, причем часть нитей стелется по питательной среде, иногда врастая в нее, а другая — поднимается в виде воздушного мицелия (рис. 129). Многие из них образуют антибиотики. Некоторые из антибиоти-

ков являются составной частью белковых дрожжей, применяющихся как ценный корм для скота.

5. Низшие водоросли — одноклеточные организмы, размножаются путем простого деления. Двигаются с помощью жгутиков.

6. Простейшие одноклеточные живые организмы, так называемые простейшие (протисты). К ним относятся амёбы (корненожки) и различные инфузории.

Наибольшее значение в гидролизной промышленности имеют первые две группы микроорганизмов — дрожжи и бактерии и, в последнее время, актиномицеты. Поэтому в дальнейшем на них главным образом и будет сосредоточено внимание.

Размеры и форма бактерий. Размеры бактерий колеблются в пределах от десятых долей микрона до нескольких микронов,

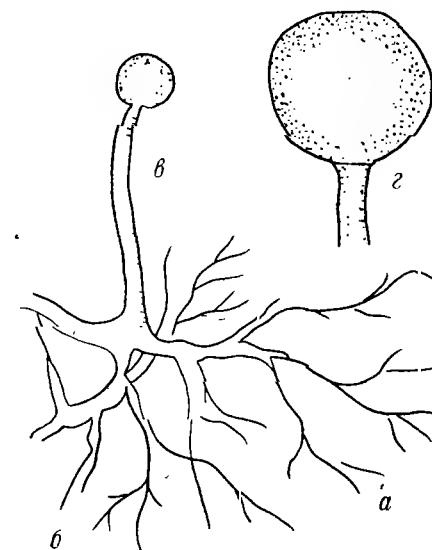


Рис. 128. Строение мукового гриба: а — гифы; б — мицелий; в — спорангиеносец со спорангием; г — спорангий с поверхности

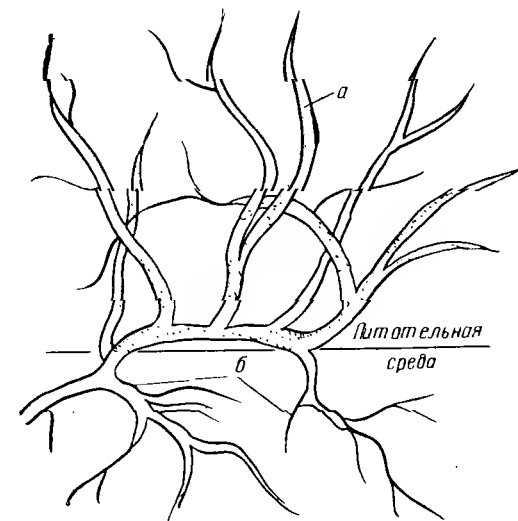


Рис. 129. Строение актиномицетов: а — воздушный мицелий; б — нити

иногда достигая и более крупных размеров. Под влиянием условий внешней среды размеры бактерий могут изменяться.

В последние годы было установлено существование микроорганизмов, которые можно обнаружить только при помощи ультрамикроскопа или электронного микроскопа. К ультрамикроскопическим организмам относятся фильтрующиеся вирусы и бактериофаги.

Фильтрующиеся вирусы относятся к живым организмам, которые не имеют клеточного строения, но обладают способностью размножаться. Вирусы проходят через бактериальные фильтры,

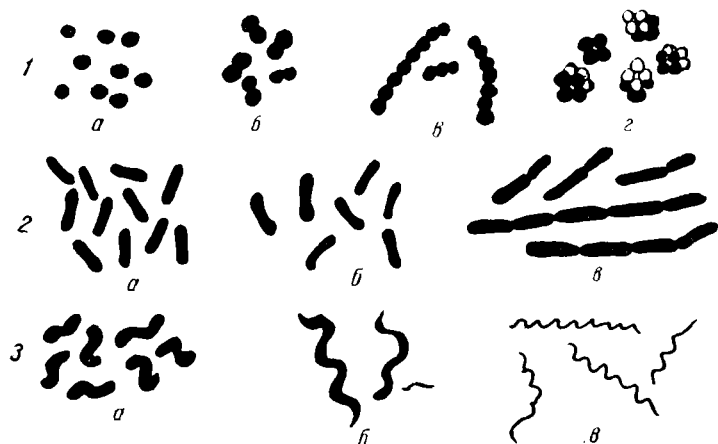


Рис. 130. Формы бактерий:

1 — шаровидные: а — одиночные шарики; б — шарики, сцепленные парами; в — цепочки из шариков; г — сарцины; 2 — палочковидные: а — прямые; б — изогнутые; в — сцепленные; 3 — извитые: а — вибрионы; б — спиллы; в — спирохеты

размеры их колеблются от 8—10 до 800 $m\mu$ (1 $m\mu$ составляет $\frac{1}{1000}$ долю 1 μ). Бактериофаги размножаются только в живой клетке. Их размеры 30—100 $m\mu$. Бактерии по внешней форме делятся на три основные группы: шаровидные; палочковидные, извитые. Шаровидные встречаются в виде отдельных шариков, сцепленных парами или представляющих собой цепочку (стрептококки), а также образующих пакеты по восьми клеток (сарцины). Палочковидные могут быть прямыми, изогнутыми, сцепленными по две или по несколько. Извитые бактерии: встречаются слегка извитые — вибрионы, с несколькими завитками — спиллы и с многочисленными завитками — спирохеты (рис. 130). Под влиянием скачкообразно измененных условий внешней среды форма микроорганизмов может резко изменяться. Такие формы получили название инволюционных (измененных) форм.

Величина дрожжевых клеток находится в зависимости от условий их существования. Особенностью дрожжей является то, что у них отсутствует полное однообразие размеров даже в абсолютно чистой культуре одного вида. Средний размер спиртовых дрожжей составляет: длина 6—8—12 μ , в поперечнике 4—6 μ ; длина палочковидных шизосахаромикетов достигает 12—22 μ и ширина 4—5 μ . Размер дрожжеподобных грибов колеблется в пределах: 3—10 μ в длину и 2—8 μ в ширину.

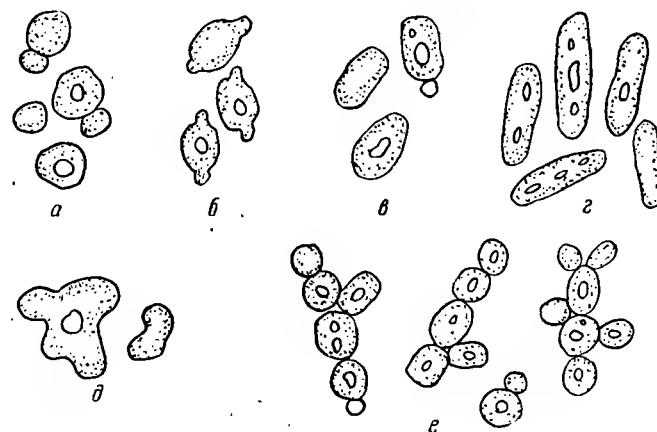


Рис. 131. Формы дрожжевых клеток:

а — шаровая; б — лимоннообразная; в — овальная или яйцевидная; г — палочковидная или вытянутая; д — амeboобразная; е — ветвистая

Дрожжи имеют очень разнообразную форму: шаровую, лимоннообразную, овальную, палочковидную и амeboобразную. Для большинства дрожжей, применяемых в гидролизной промышленности, характерна яйцевидная или овальная форма. Встречаются дрожжи, имеющие сильно вытянутые и ветвистые клетки. Шизосахаромикеты имеют форму палочек (рис. 131). Дрожжеподобные грибки имеют круглую, овальную, вытянутую и иногда ветвистую (рис. 132) форму. Как и размеры, форма дрожжей может изменяться под влиянием внешних условий. Характерными для каждого вида являются клетки преобладающей формы.

Актиномицеты — это тонкие нити, образующие мицелий, имеют незначительный диаметр, равный 0,5—0,8 μ и длину 12—25 μ . Одни из актиномицетов встречаются в виде тонких ветвящихся нитей, образующих воздушный мицелий, другие напоминают палочковидные бактерии, но немного искривленные или имеющие небольшие боковые выросты, похожие на ветви (рис. 133).

Строение микробной клетки. Поскольку микроорганизмы имеют очень незначительные размеры, установить их строение, тон-

кую структуру протоплазмы возможно только применяя специальные методы, а именно: 1) окрашивание микробных клеток специфическими красителями; при этом структурные элементы клетки окрашиваются в различные цвета; 2) современные оптические методы — фазово-контрастная микроскопия, позволяющая превращать мало-контрастные элементы микробных клеток в резко-контрастные и отчетливо выявленные, и люминесцентная микроскопия, основанная на принципах люминесцентного анализа, позволяющая различать мелкие структуры и состояние микробов по характерному свечению, которое появляется под действием ультрафиолетового или сине-фиолетового света; 3) применение электронных и ультрамикроскопов.

Бактериальная клетка состоит из наружной оболочки и протоплазмы. Оболочка хорошо видна только в электронном микроскопе, она определяет форму бактерий, очень упруга, поэтому допу-

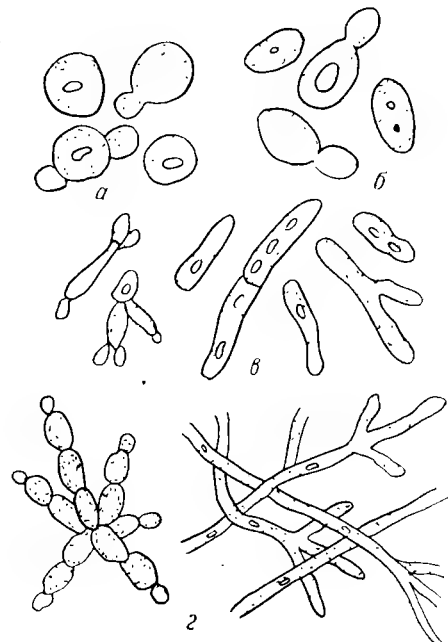


Рис. 132. Формы дрожжеподобных грибов:
а — круглая; б — овальная; в — вытянутая; г — ветвистая



Рис. 133. Формы ветвления нитей у актиномицетов

скает изгибы тела бактерий при их движении и служит защитой от внешних воздействий. В состав оболочки входит хитин и иногда гемицеллюлозы.

Протоплазма — это прозрачная или тонкозернистая живая масса, находящаяся в коллоидном состоянии. В состав ее входят в основном белковые вещества, вода и соли. В зависимости от возраста клетки протоплазма может изменяться. У молодых бактерий она плотная, однородная и заполняет всю клетку. В протоплазме старых клеток появляются образования — вакуоли, заполненные клеточным соком, который представляет собой водный раствор различных минеральных и органических соединений.

Вопрос о наличии ядра у бактерий не является окончательно решенным. Большинство бактерий не имеет обособленного от протоплазмы ядра, но в состав ее входит специфическая для ядерных веществ тимонуклеиновая кислота. Поэтому считается, что ядерное вещество в бактериальных клетках диффузно распределено во всей массе протоплазмы (диффузное ядро). Другие микробиологи утверждают, что у бактерий имеются обособленные ядра, расположенные в одном или нескольких местах клетки (дифференцированное ядро). Сторонники хромосомной теории наследственности считают, что без ядра бактерии не могли бы передавать по наследству свои свойства, так как оно является носителем «вещества наследственности».

Но в настоящее время доказано, что наследственные свойства передаются бактериями и без наличия дифференцированного ядра и даже без ядерных веществ в клетке. Следовательно, в этой передаче участвует вся клетка, что подтверждает правильность материалистической теории наследственности. В протоплазме бактериальной клетки имеются так называемые запасные или резервные вещества (гранулеза и гликоген, жир и азотистое вещество — волютин), чем и объясняется ее зернистость. В процессе развития бактерии синтезируют полисахариды (декстраны — водорастворимые полиглюкозиды), которые содержатся в протоплазме, отлагаются в виде запасных веществ или образуют на поверхности клетки защитный слизистый слой, называемый капсулой.

Дрожжевая клетка состоит из оболочки и внутреннего содержимого (рис. 134). Оболочка молодых клеток, имеющая большое значение в обмене веществ, очень тонка и еле видима под микроскопом. С возрастом оболочка утолщается (0,5—1,0 м) и легко различается в микроскопе. В неблагоприятных условиях внешней

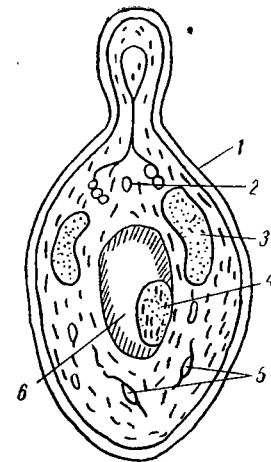


Рис. 134. Схема строения дрожжевой клетки:
1 — оболочка; 2 — делящееся ядро; 3 — гликоген; 4 — волютин; 5 — хондриозомы; 6 — вакуоль

среды (резкое повышение температуры или концентрации веществ, отрицательно действующих на дрожжи) оболочка дрожжей становится особенно толстой. Все важнейшие жизненные процессы дрожевой клетки происходят в протоплазме. Она представляет собой коллоидное образование белковой природы с большим молекулярным весом и обладает высокой реакционной способностью. Она может изменяться в зависимости от возраста и условий внешней среды. Протоплазма молодых клеток — это однородная масса, заполняющая всю клетку. По мере старения клетки или в неблагоприятных условиях протоплазма сжимается, уплотняется и постепенно собирается у оболочки, в результате чего она теряет способность удерживать клеточный сок, и он заполняет образовавшиеся полости — вакуоли. Протоплазма приобретает зернистое строение. В старых и ослабленных клетках зернистость обозначается яснее и вакуоли увеличиваются. У голодающих дрожжей, кроме того, уменьшается объем клеток, у мертвых — протоплазма отделяется от оболочки и клетки представляются сморщенными. Мертвые клетки имеют обычно темный цвет, так как они легко адсорбируют красящие вещества гидролизатов и другие краски. Вакуоли обычно округлой формы имеют тоненькую оболочку и заполнены клеточным соком, представляющим собой водный раствор различных солей и органических кислот — электролитов, от которых зависит физико-химическое состояние клетки. Вакуоли содержат ферменты, благодаря чему в них протекают различные окислительно-восстановительные процессы, а также волютин (метахроматин). При значительных накоплениях гликогена в бродящих клетках часть его может откладываться и в вакуолях.

Ядро дрожевой клетки представляет собой круглое или овальное образование, величиной около 2μ , имеющее тонкую оболочку, внутри его находится ядерное вещество — хроматин. Особенно большое значение имеет ядро в обмене веществ дрожевой клетки. При почковании ядро делится и часть его переходит из клетки в почку; при спорообразовании оно делится на столько частей, сколько образуется спор. Обнаружить ядро можно при помощи указанных специальных методов.

Структурными образованиями дрожевой клетки являются также хондриозомы, имеющие форму тонких нитей, палочек, зернышек и расположенные по всей протоплазме. В местах усиленного роста клетки хондриозомы находятся в значительном количестве. В бродящих клетках хондриозомы часто сливаются в немногочисленные толстые жгуты. Считают, что хондриозомы регулируют окислительно-восстановительные процессы клетки и участвуют в ее ферментативных реакциях.

В протоплазме дрожжей в процессе их жизнедеятельности откладываются запасные вещества, как-то: гликоген, жир, волютин. При усиленном размножении или недостатке питательных веществ в среде дрожжи используют запасные вещества и их

количество уменьшается или совсем исчезает. Гликоген представляет собой декстриноподобное вещество, образующееся в дрожевой клетке из глюкозы при участии фермента амилазы. Содержание его в дрожжевых клетках иногда достигает 30% от ее сухого веса (при выращивании на средах, богатых сахаром). Жир, чаще нейтральный, можно обнаружить в дрожевой клетке в виде сильно преломляющих свет капелек или зернышек. В протоплазме молодых клеток жир содержится в виде небольших частичек, а по мере старения клетки он собирается в крупные капли различной формы. Волютин находится в виде крапинок и зерен различной формы и представляет собой, по-видимому, соединение нуклеиновой кислоты. При почковании часть волютина из материнской клетки переходит в дочернюю, а при спорообразовании — в споры. Накапливается он в больших количествах при наличии в среде фосфора. Запасные вещества можно обнаружить в дрожевой клетке после специальной окраски. Гликоген окрашивается йодом в бурый цвет; жир — спиртовым раствором краски судан в красный цвет; для волютина характерна сине-фиолетовая окраска при обработке метиленовой синей.

Внутреннее строение актиномицетов, аналогично строению бактерий. Дифференцированное ядро у них не обнаружено.

Большая часть микроорганизмов бесцветна. Колонии дрожжей обычно окрашены в слегка беловатые, кремоватые или сероватые тона. Дикie дрожжи иногда бывают окрашены в красные или розоватые цвета и редко в черные. Многие актиномицеты образуют различные пигменты и бывают окрашены в красные, розовые, зеленые и черные тона. У грибов окрашены споры, конидии и поверхностный слой гиф в черные, зеленые, желтые цвета. Окраска у микроорганизмов связана с наличием пигментов, которые являются отбросными продуктами обмена веществ клетки. Только пигменты некоторых бактерий участвуют в процессах фотосинтеза. Они бывают окрашены в желтые, красные, сине-зеленые цвета.

Подвижность не является особенностью микроорганизмов. Дрожжи — организмы неподвижные. Их перемещение (движение) в бродящей жидкости связано с выделением углекислоты.

Некоторые бактерии обладают способностью самостоятельно двигаться благодаря наличию у них специальных органов — жгутиков. Жгутики представляют собой нитевидные образования протоплазмы, их можно заметить только в электронный или ультрамикроскоп. Под обычным микроскопом они видны только после специальной окраски. Длина жгутиков достигает длины тела бактерий, а диаметр колеблется в пределах $0,02-0,05\mu$. Реже встречаются бактерии, которые передвигаются благодаря колебаниям и изгибам своего тела (спирохеты). Подвижность бактерий зависит от внешних условий и возраста клетки.

Размножение и спорообразование у микроорганизмов. При наличии благоприятных условий во внешней среде бактерии

способны чрезвычайно быстро размножаться. Через каждые 20—30 мин количество их удваивается. Бактерии размножаются простым делением клетки пополам, причем делящая перегородка, образующаяся за счет клеточной оболочки, может располагаться в середине и делит клетку на две равные части, а иногда располагается на некотором расстоянии от центра, и новые клетки имеют неодинаковую величину (А. А. Имшенецкий). Делящая перегородка расщепляется на две части и внутреннее содержимое клетки переходит к дочерним клеткам. У шаровидных бактерий перегородки могут располагаться последовательно в одной, двух или трех взаимно-перпендикулярных плоскостях. Некоторые исследователи считают, что у отдельных бактерий встречается также простейший половой процесс, носящий название конъюгации или конъюкции.

Отдельные виды бактерий, главным образом палочковидные, способны к спорообразованию. В неблагоприятных условиях культивирования, когда исчерпаны питательные вещества в среде и накоплены в ней продукты жизнедеятельности, бактерии образуют внутри клетки круглые или овальные споры. Они образуются вследствие уплотнения протоплазмы в одном месте клетки. Спорами называются покоящиеся клетки, содержащие в отличие от вегетативных (растущих) клеток меньше воды (около 40%) и имеющие более плотную труднопроницаемую оболочку, благодаря чему они очень стойки к различным внешним воздействиям. Когда спора попадает в благоприятные для жизни условия, она начинает прорастать. Процесс прорастания состоит в том, что спора набухает, содержимое ее становится богаче водой, размер увеличивается почти в 2 раза, усиливается действие ферментов внутри споры, благодаря чему происходит гидролиз наружной оболочки, образуется отверстие, через которое выходит одетый внутренней оболочкой проросток, превращающийся в бактериальную клетку. Процесс прорастания продолжается 2—4 часа. Бактерии образуют только одну спору в клетке. Поэтому спорообразование у бактерий нельзя рассматривать как способ размножения, а только как защиту от неблагоприятных условий внешней среды.

Дрожжи размножаются почкованием (сахаромицеты), делением (шизосахаромицеты), спорообразованием и копуляцией. Процесс почкования происходит следующим образом (рис. 135, а). На оболочке материнской клетки образуется бугорок, покрытый тонкой оболочкой, который постепенно увеличивается и превращается в почку. Почка растет, в месте соединения ее с материнской клеткой образуется перегородка. В зависимости от условий дочерняя клетка может оставаться вместе с материнской или отделиться и существовать самостоятельно. Перед началом почкования происходит деление ядра. Часть ядра, хондриозом и других элементов протоплазмы переходит в дочернюю клетку. Процесс почкования связан с усилением энергетических процессов

в клетке. При аэрации интенсивно выделяется углекислый газ, усваиваются питательные вещества среды. У шизосахаромицетов в середине клетки образуется перегородка, через некоторое время она распадается на две части, отделяя две новые клетки, которые в зависимости от условий могут оставаться вместе, а затем отделиться (рис. 135, в). Если условия внешней среды благоприятны, то процесс размножения дрожжей может закончиться в течение 2 часов, а иногда даже в 30 мин. Но такое быстрое размножение ограничивается присутствием в среде даже небольшого количества спирта. При большом его накоплении размножение дрожжей почти совсем прекращается. Если дочерние клетки не будут отделяться от материнских, особенно при росте на твердых средах,

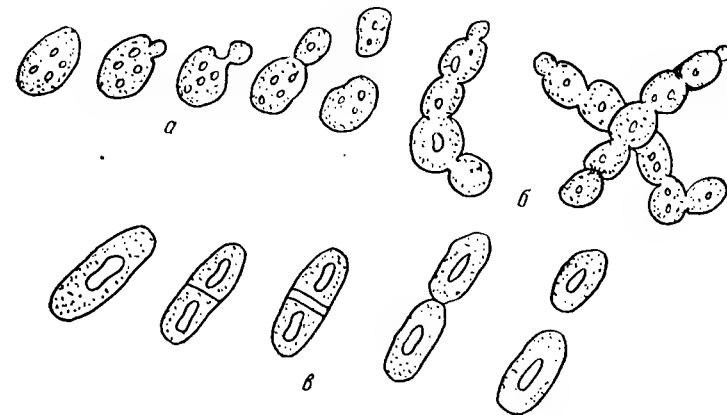


Рис. 135. Размножение дрожжевых клеток:
а — почкование; б — колонии дрожжей; в — деление

то дрожжи образуют колонии, т. е. клетки, прикрепленные друг к другу (рис. 135, б). У дрожжей встречается половой процесс размножения, носящий название копуляции. Копулировать могут вегетативные клетки и споры. Этот процесс протекает весьма разнообразно и состоит в следующем: находящиеся рядом две клетки или споры образуют отростки, которые постепенно сближаются. Затем отростки соединяются, оболочка растворяется, протоплазма и ядра обеих клеток сливаются. Новая клетка находится некоторое время в покое, после чего в ней делится протоплазма и ядро и формируются споры или новые вегетативные клетки. Характерной особенностью дрожжей является их способность образовывать внутри клеток споры, которые получили название эндоспоры (внутренние споры) или аскоспоры, т. е. сумчатые споры, так как оболочка клетки является сумкой (ascus). Спорообразование наступает при переносе хорошо упитанных дрожжевых клеток в неблагоприятную питательную среду. Споры образуются так: ядро клетки делится на несколько частей, вокруг каждой из них собираются хондриозомы

и протоплазма, которая затем уплотняется. Каждая часть принимает определенную форму, чаще круглую или овальную, и покрывается плотной оболочкой. Такие образования и являются спорами. Число спор в одной клетке колеблется от 1 до 4, иногда до 8. Величина их — от 1 до 2 μ . Содержание воды в спорах составляет только 45—55%, в то время как у вегетативных клеток — 70—75%. Благодаря этому, а также наличию плотной, толстой оболочки споры более устойчивы к неблагоприятным условиям, чем почкующиеся клетки. Таким образом, спорообразование

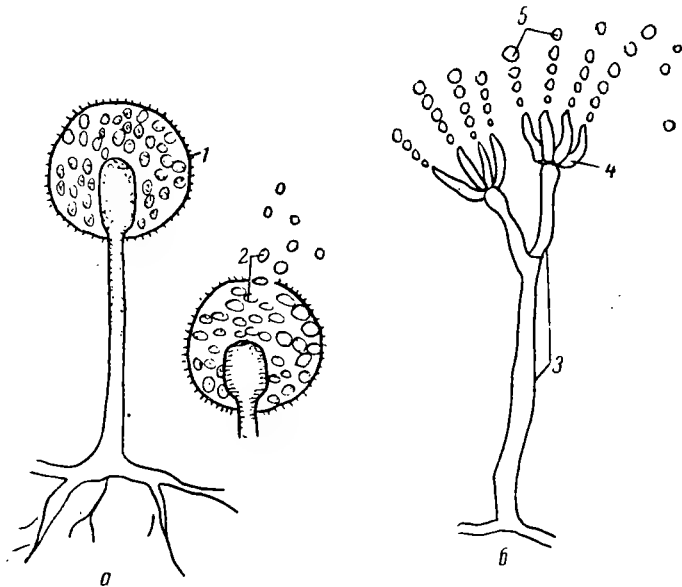


Рис. 136. Размножение плесневых грибов:

а — спорами; б — конидиями; 1 — спорангии в разрезе; 2 — споры; 3 — конидиеносцы; 4 — стеригмы; 5 — конидии

у дрожжей является не только способом сохранения вида, но и одним из способов размножения. В благоприятных условиях внешней среды споры прорастают. Процесс прорастания начинается с разрыва сумки, затем споры набухают, размер их увеличивается, оболочка растворяется и они начинают почковаться.

Дрожжеподобные грибки размножаются почкованием, но спорообразование у них до сего времени не отмечалось.

Плесневые грибы размножаются в основном спорами. В спорангии находится плазма, которая делится и принимает форму мелких шариков — спор, покрывающихся оболочкой. Когда процесс спорообразования заканчивается, спорангий лопається, споры освобождаются (рис. 136, а). При прорастании их развиваются гифы новых грибов. У некоторых грибов споры образуются

на вершинах гиф. Они называются конидиями, а гифы, их несущие, — конидиеносцами. На концах конидиеносцев расположены особые клетки, называемые стеригмами. Конидии отделяются от концов стеригм (рис. 136, б). В отличие от бактерий и дрожжей споры и конидии плесневых грибов очень нестойки к внешним воздействиям. Поэтому спорообразование у плесневых грибов в основном является способом размножения. Некоторые грибы размножаются с помощью так называемых оидий. Оидии образуются в результате распада гиф мицелия на отдельные клетки. Каждая оидия затем может дать начало новому мицелию. Некоторые грибы размножаются половым путем: сливаются клетки разных полов. Новая клетка увеличивается в размерах, покрывается толстой, темной оболочкой и превращается в спору, называемую зигоспорой или зиготой. В благоприятных условиях она прорастает и образуется новый грибок. Зигоспора очень стойка к неблагоприятным условиям среды, поэтому она является формой сохранения вида у плесневых грибов.

Актиномицеты, образующие мицелий, размножаются спорами. Споры развиваются на воздушных гифах, от которых легко отделяются. Немицелевидные актиномицеты размножаются делением.

Глава 30

СИСТЕМАТИКА МИКРООРГАНИЗМОВ, ИХ ИЗМЕНЧИВОСТЬ И НАСЛЕДСТВЕННОСТЬ

Систематикой называется наука о классификации организмов и опознавании установленных групп. Выяснить вопрос о положении микробов в системе живых организмов, а также составить правильную систематику микроорганизмов было возможно только после того, как нашли методику получения чистых культур микроорганизмов, т. е. культур, полученных из одной клетки. Эту методику разработал Р. Кох. Он предложил для получения чистых культур применять твердые среды (например, сусло, агар), на которых микроорганизмы не могут легко разрастаться. Новые молодые клетки, не отделяясь друг от друга, образуют колонии, содержащие микроорганизмы только одного вида, так как получены из одной клетки. Такие чистые культуры микробов пригодны для изучения. Метод получения чистых культур дал возможность с достаточной степенью точности установить их виды. Было доказано, что каждому виду присуща качественная определенность, которая проявляется в морфологических и физиологических особенностях, в функциях, в образе жизнедеятельности и взаимоотношениях между особями вида.

При определении вида микроорганизмов используются: 1) морфологические признаки (форма и величина клеток, характер колоний и штриха, окраска и другие признаки); 2) физиологические (отношение микробов к различным источникам питания,

усвоение углеводов посредством окисления или дыхания, характер продуктов обмена, сбраживаемость сахаров); 3) культуральные (характер роста на различных субстратах — питательных средах); 4) данные филогенеза, т. е. родственные связи с другими организмами.

Бактерии обычно относят к растительному миру. Многие признаки сближают их с низшими водорослями и грибами, некоторые стоят ближе к низшим животным. Систематизировать бактерии довольно сложно, так как размеры их тела очень малы, а формы однообразны. Одной общепринятой систематики бактерий в настоящее время нет. Все они отличаются друг от друга признаками, которые исследователи используют для установления видов, родов, семейств и т. д. Наиболее широко применяется систематика бактерий Н. А. Красильникова. Он делит все бактерии на четыре класса:

I — актиномицеты (*Actinomycetales*);

II — собственно бактерии (*Bacteriae*);

III — миксобактерии (*Mixobacteriæ*);

IV — спирохеты (*Spirochaetae*).

Каждый класс делится на ряд семейств, родов и видов. Существует систематика Бердже, принятая американскими микробиологами, система Лемана и Неймана и др.

Систематика грибов. Грибы относятся к низшим растениям. Систематика их довольно сложна. В ее основу положены различные морфологические и физиологические признаки. По Л. И. Курсанову, грибы разделяются на пять классов:

I. Архимикеты (*Archimycetes*) не имеют мицелия, или он очень незначительно развит, размножаются в основном бесполым путем — зооспорами.

II. Фикомикеты (*Phycomycetes*) так называемые грибы-водоросли, характеризуются одноклеточным ветвистым мицелием, размножаются спорами, иногда встречается половой процесс. К ним относятся мукоровые грибы.

III. Аскомикеты (*Ascomycetes*) — спорообразующие микроорганизмы, или сумчатые грибы, у которых споры образуются в специальных сумках. Аскомикеты имеют разнообразную форму, строение, и сумки у них развиваются и располагаются по-разному. Размножаются аскомикеты половым путем. Класс аскомицетов состоит из двух подклассов: 1) простейшие аскомикеты (*Protoascomycetes*), у которых сумки развиваются на мицелии, плодового тела нет, и 2) настоящие, высшие аскомикеты (*Euascomycetes*) — сумки у них располагаются группами внутри или на поверхности плодовых тел, представляющих собой плотное сплетение гиф мицелия. Первый подкласс делится на два порядка: первичносумчатые грибы (*Protascales*) и экзоасковые (*Exoascales*), отличающиеся видом мицелия, местом образования сумок. Порядок первичносумчатых подразделяется на семейства. Они отличаются друг от друга признаками, которые и разные

авторы кладут в основу деления. Например, Гийермон микроорганизмы этого порядка разделил на два семейства в зависимости от местоположения сумок: 1) сахаромикеты (*Saccharomycetaceae*) немикелиальные грибы, у них сумки развиваются внутри отдельных клеток; к этому семейству относятся дрожжи, систематика которых будет рассмотрена ниже, и 2) мицелиальные грибы (*Endomycetaceae*), у которых сумки образуются на концах мицелиальных нитей. В зависимости от формы спор, способа их образования и прорастания семейства делятся на роды. В основу деления родов на виды положены различные наследственные морфологические, физиологические признаки микроорганизмов.

Во 2-й подкласс настоящих аскомицетов входит несколько порядков, из которых следует остановиться на порядке сумчатых грибов (*Plectascales*). К нему относятся плесневые грибы, имеющие мицелий, дающий воздушные нити — конидиеносцы, на которых находятся конидии. Этот порядок делится на семейства. В их число входит семейство кистевидных плесеней (*Aspergillaceae*), к которому относятся два рода: 1) аспергиллус (*Aspergillus*) — отличается тем, что на концах конидиеносцев имеются образования различной формы, на них вырастают стеригмы, от которых отделяются конидии; 2) пенициллиум (*Penicillium*) — грибы этого рода носят название кистевидных плесеней, так как их конидиеносцы, разветвляясь, дают несколько побегов, на которых находятся стеригмы с конидиями. В зависимости от формы образования у аспергиллусов, от окраски конидий, от количества побегов плесневые грибы делятся на виды.

IV. Базидиомикеты (*Basidiomycetes*) — базидиальные грибы, имеющие многоклеточный мицелий, размножаются в основном половым путем.

V. Несовершенные грибы (*Fungi imperfecti*). По многим признакам эти грибы являются аскомицетами, но они не обладают их характерной особенностью — способностью к спорообразованию, которую, очевидно, утратили в процессе своего развития. По мнению Л. И. Курсанова, «несовершенные грибы представляют по существу временную группу недостаточно еще изученных форм». К этому классу относятся дрожжеподобные грибки — монилия, торула, кандида, плесневые грибы — фузариум, ондиум и др. Краткая систематика дрожжеподобных грибов приведена ниже. Таковы основные принципы систематики микроорганизмов.

Отношение микроорганизмов к различным факторам внешней среды. Жизнедеятельность микроорганизмов полностью зависит от условий внешней среды, к которой они приспосабливаются. Изменяя условия существования, можно изменять свойства и признаки микроорганизмов в желательном для нас направлении. Все факторы внешней среды, влияющие на природу и развитие микроорганизмов, делятся на три основные группы: физические, химические и биологические факторы.

1. К физическим факторам относятся:

а) Концентрация веществ, растворенных в среде. Микроорганизмы существуют в средах с различным содержанием растворенных веществ и соответственно различным осмотическим давлением, иногда довольно значительным. Но на большинство микроорганизмов концентрированные растворы действуют отрицательно, так как микробы обладают довольно чувствительной осмотической системой. Большая концентрация солей в растворе может вызвать у микроорганизмов явление плазмолиза, т. е. внутреннее содержание клетки отстает от оболочки и нарушается обмен веществ между клеткой и внешней средой.

б) Влияние воды. Для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов необходимо наличие в среде определенного количества влаги, так как многие питательные вещества могут диффундировать в клетку только после растворения в воде. Известны микроорганизмы, которые остаются жизнеспособными и в высушенном состоянии, но жизнедеятельности они не проявляют.

в) Лучистая энергия — оказывает различное физическое, химическое и биологическое влияние. Свет нужен только фотосинтезирующим бактериям, остальные в свете не нуждаются. Прямые солнечные лучи для них губительны, так как вызывают фотохимические окислительные процессы в протоплазме клетки. Наибольшее влияние оказывают ультрафиолетовые лучи. Дрожжи менее чувствительны к свету. Рассеянный свет на них не влияет, но прямой солнечный свет понижает энергию брожения. Незначительное облучение ультрафиолетовыми лучами действует на дрожжи благотворно.

г) Рентгеновские лучи — вследствие высокой проникающей способности в малых дозах усиливают интенсивность жизненных процессов микроорганизмов, повышение дозы оказывает угнетающее действие и дальнейшее увеличение — убивает их. Бактерии менее устойчивы к рентгеновским лучам, чем дрожжи и грибы.

д) Радиоактивное излучение на микроорганизмы действует аналогично рентгеновским лучам. Губительное действие излучений связано, очевидно, с ионизацией внутреннего содержимого клетки.

е) Радиоволны (электромагнитные) большой длины не влияют на микроорганизмы. Исследования показали, что особенно губительно действуют ультракороткие радиоволны вследствие вызываемых ими переменных токов высокой частоты, которые обуславливают значительный нагрев среды.

ж) Ультразвуковые волны действуют отрицательно на микроорганизмы вследствие возникновения больших электрических напряжений.

з) Температура окружающей среды — очень важный фактор, определяющий не только интенсивность, но и возможность развития микроорганизмов. Каждый из них имеет определенные температурные границы, в которых проходит его жизнедеятельность.

Зависимость жизнедеятельности микробов от температуры выражается тремя кардинальными точками: максимумом, оптимумом и минимумом. Максимальной называется температура, при которой начинается отмирание микроорганизмов, по-видимому, вследствие нарушения активности ферментов и свертывания протоплазмы, находящейся в коллоидном состоянии. Необходимо отметить, что чем больше воды содержит микробная клетка, тем скорее она погибает из-за неустойчивости белков протоплазмы. Минимальная — это температура, при которой и ниже которой жизнедеятельность микроорганизмов замедляется или приостанавливается. Оптимальная — температура, при которой процессы жизнедеятельности протекают наиболее интенсивно. Для разных микроорганизмов кардинальные точки различны. Так, для различных видов дрожжей кардинальные точки температуры колеблются в следующих пределах: минимум 0,5—7,5°; оптимум 25—33°; максимум 40—55°. Эти данные относятся к влиянию температуры на размножение дрожжей. Спорообразование происходит в более узких температурных границах, а оптимум находится около 30° для сахаромикетов и около 33° для шизосахаромикетов.

По отношению к оптимальным температурам микроорганизмы разделяют на три группы: 1) термофильные (теплолюбивые) имеющие оптимум от 30 до 70°; 2) психрофильные (холодолобные), у которых температурный оптимум лежит в пределах от 6 до 10°; 3) мезофильные (любящие средние температуры), имеющие оптимум от 20 до 35°. Но резкой границы между ними провести нельзя.

и) Давление — его микроорганизмы переносят хорошо, если только время действия не очень длительное.

2. К химическим факторам относятся:

а) Химический состав среды является важнейшим фактором. Особое значение имеют условия питания микроорганизмов углеродом, азотом и минеральными веществами. Зависимость развития микроорганизмов от состава питательных веществ будет рассматриваться в главе 31.

б) Реакция среды или концентрация водородных ионов влияет на активность ферментов, а следовательно, на деятельность микроорганизмов. Реакция среды имеет большое влияние и на поступление питательных веществ в микробную клетку. Изменяя реакцию среды, можно изменить электрический заряд коллоидов, входящих в состав клетки, а следовательно, и проницаемость ее для отдельных ионов. Таким образом, изменяя pH среды, мы можем подавлять или стимулировать жизнедеятельность микроорганизмов, а это имеет большое значение в практике.

в) Окислительно-восстановительные условия среды зависят от соотношения в ней окисленных и восстановленных веществ. Изменяя это соотношение, можно стимулировать или задерживать развитие тех или других микробов.

г) Ядовитые вещества. На микроорганизмы большое влияние оказывают соли тяжелых металлов (ртуть, свинец, уран, медь). Незначительное их количество задерживает развитие дрожжей, а большее — убивает. Споры более выносливы по отношению к этим ядам. Соли тяжелых металлов, свертывая белковые вещества протоплазмы, дают с ними нерастворимые в воде альбуминаты, в результате чего нормальная жизнедеятельность микробов невозможна. Отрицательно влияют на микробы хлорная известь, хлор, перекись водорода, по-видимому, вследствие окислительных процессов, вызываемых в протоплазме клетки.

Соли сернистой кислоты и сернистый ангидрид взаимодействуют с карбонильными группами ферментов и других соединений, входящих в состав протоплазмы клетки, и тем самым нарушают ее жизнедеятельность. Ядовитое действие на микроорганизмы оказывают и различные органические соединения. Например, спирты благодаря своей поверхностной активности легко проникают в протоплазму клетки, адсорбируются на ее поверхности и нарушают процессы обмена. Губительное действие на микробную клетку оказывают фенол, креозол, фурфурол, формальдегид; последний вступает в реакцию с аминными группами аминокислот и тем самым нарушает деятельность клетки.

д) Продукты жизнедеятельности микроорганизмов оказывают на них отрицательное влияние. При небольшом количестве этих продуктов в среде развитие микроорганизмов замедляется, а затем прекращается совсем, хотя питательные вещества еще не использованы. Так, наибольшее количество молочной кислоты, которое могут накопить молочнокислые бактерии *Bact. bulgaricus*, составляет 3,2%, при большем количестве молочной кислоты в среде бактерии погибают. Дрожжи могут накопить в среде только 10—15% спирта.

е) Есть вещества, которые стимулируют развитие микроорганизмов, например: дополнительные факторы роста, витамины. О них речь пойдет дальше.

3. Биологические факторы. Между микроорганизмами, которые совместно присутствуют в субстрате, устанавливаются определенные взаимоотношения. Здесь возможно несколько случаев:

а) один микроорганизм развивается за счет другого (паразитизм) например, фильтрующиеся вирусы существуют только в протоплазме живой клетки организма, который они разрушают;

б) совместная жизнь двух микроорганизмов (симбиоз) для них взаимно выгодна; например, в результате жизнедеятельности молочнокислых бактерий в кефирных зернах образуется молочная кислота, создающая благоприятные условия для роста дрожжеподобных грибов *torula*, а последние стимулируют развитие молочнокислых бактерий;

в) есть случаи, когда продукты жизнедеятельности одного вида микроорганизмов губительно действуют на другие; эти продукты получили название антибиотиков (стр. 511).

На некоторых дрожжевых заводах наблюдается явление антагонизма между различными культурами дрожжей, причем иногда производительная, активная культура вытесняется малоурожайной.

Изменчивость и наследственность микроорганизмов

В основе воззрений советских биологов на изменчивость и наследственность организмов лежит материалистическое учение, которое утверждает, что человек, изменяя условия жизни, тем самым изменяет свойства и качества организма, причем изменения происходят соответственно воздействию условий жизни. Эти закономерности применимы и к микроорганизмам.

Каждый микроорганизм для своего развития требует определенных условий внешней среды. Если необходимых условий нет, то он или погибает, не оставляя после себя потомства, или приспособляется, при этом свойства его изменяются. Микроорганизмы могут изменять свои свойства в зависимости от состава питательной среды и под воздействием различных физических, химических и биологических факторов.

Изменения бывают временными, адаптивными (приспособленными), если они исчезают и не передаются по наследству. При продолжительном сохранении условий, вызвавших изменения, последние закрепляются, становятся длительными и устойчиво сохраняются в потомстве. Так, во время пуска первых гидролизных и сульфитно-спиртовых заводов для сбраживания древесного сусла были применены расы дрожжей, используемые в пищевой промышленности, которые плохо утилизировали древесный сахар и давали низкие выходы спирта. Но постепенно они приспособились к неблагоприятной гидролизной среде и начали активно сбраживать сахар на спирт. Эти свойства передавались по наследству. Так появились новые гидролизные дрожжи.

Микроорганизмы отличаются большой пластичностью обменных процессов, легко изменяют свои свойства и признаки и приспособляются к новым средам. Под влиянием внешней среды изменяться могут как морфологические свойства (внешняя форма, способность к спорообразованию, вид колоний), так и физиологические (изменение ферментативных свойств, приобретение способности усваивать новые питательные вещества). Например, в определенных условиях, в частности при накоплении в среде ядовитых веществ, некоторые микроорганизмы могут утратить свою способность к спорообразованию, причем, если это действие будет продолжительным, возникают аспорогенные расы, передающие по наследству новые свойства.

В одном из американских патентов описывается метод адаптации дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* к использованию пентоз в гидролизных средах. При этом вначале сбраживаются

гексозы, затем следует скрытый период, в течение которого дрожжи приспосабливаются к утилизации пентоз, после чего начинают их использовать. Выход дрожжей такой же, как при применении дрожжеподобного грибка *Togula utilis*. Следовательно, у приспособившихся дрожжей появились новые ферменты.

Устойчивость новых, приобретенных свойств и признаков зависит от 1) физико-химических изменений внутри клетки и 2) продолжительности воздействия факторов внешней среды, которые вызывают соответствующие изменения. Микроорганизмы изменяют свои свойства не только в искусственных и производственных средах, но и в природных условиях, где они испытывают влияние многих факторов; в первом случае изменения происходят в нужном для производства направлении, а во втором — они произвольны.

Таким образом, под влиянием окружающей среды наследственные свойства микроорганизмов изменяются, что происходит значительно легче и эффективнее в период роста микробов, когда в протоплазме клетки наиболее активно протекают биохимические превращения, связанные с синтезом новой протоплазмы. Приобретаемые организмом свойства и отличия должны наследоваться — это отличительная черта материалистической теории развития живой природы.

Каковы же основные материалистические положения биологической науки о наследственности.

1. На основании обширного экспериментального материала доказано, что новые признаки и свойства, приобретаемые живыми организмами в процессе их развития, передаются по наследству, причем наследование признаков не только возможно, но и необходимо.

2. На изменение наследственности и приобретение организмом новых наследственных свойств оказывают влияние условия существования их, т. е. условия внешней среды.

3. Изменение наследственных свойств организма обусловливается изменением его обмена веществ.

4. Свойством наследственности обладают не только хромосомы, играющие роль при передаче наследственных свойств при половом процессе, но и всякая другая часть организма, каждый орган, клетка живого тела.

5. Изменяя условия жизни организма, можно изменить его наследственность, следовательно, закономерности наследственности и ее изменчивости познаваемы, и человек может управлять наследственностью.

В противоположность этим материалистическим положениям, реакционное менделеевско-моргановское направление в биологии связывает передачу наследственных свойств организма с наличием у него наследственного вещества, так называемой бессмертной зародышевой плазмы. Это наследственное вещество заключено в хромосомах и передается в следующие поколения неза-

висимо от условий жизни организма. По мнению менделистов-морганистов, новые свойства и признаки, приобретаемые организмом, не передаются по наследству и не имеют значения в эволюции. Эволюция имеет зародышевую, а не телесную природу. Таким образом, менделисты-морганисты отрицают возможность управления наследственностью организмов путем изменения условий их существования, а следовательно, отрицают возможность направленного изменения природы организмов. Поэтому это направление является реакционным в биологии.

Природу микроорганизмов изменяют различными методами.

1) Гибридизация (скрещивание) — получение гибридов (помесей) половым путем. Метод половой гибридизации предложил Косиков. Известны случаи получения гибридов скрещиванием спор при помощи микроманипулятора. Гибриды обладают расщепленной наследственностью, которая делает микроорганизмы более пластичными. Поэтому гибриды легче поддаются направленному воспитанию. Но гибридизация в микробиологии ограничена, так как половой процесс встречается только у некоторых микроорганизмов. У большинства дрожжей и дрожжеподобных грибов, используемых в гидролизной промышленности, половой процесс размножения отсутствует и к ним метод половой гибридизации не применим.

2) Вегетативная гибридизация. В микробиологической практике этот метод нашел большое распространение. Под вегетативной гибридизацией понимают действие или влияние одного из микроорганизмов в смеси культур на обмен веществ другого. Это осуществляют: а) путем выращивания одного микроорганизма на автолизатах, или соках, другого, полезные свойства которого хотят привить первому организму; б) путем совместного культивирования двух микроорганизмов, из которых один ассимилирует продукты обмена другого.

3) Направленное воспитание является одним из методов активного воздействия на природу микроорганизмов. При выращивании микроорганизмов создаются новые определенные условия внешней среды. Изменение условий приводит к расшатыванию наследственности микроорганизмов, которые легче поддаются воздействию среды и воспринимают новые для них условия, а также более активно изменяют свой обмен веществ, в результате чего у микроорганизмов образуются новые, более ценные свойства и качества, необходимые для производства. Чтобы закрепить нужные признаки у потомства, надо поддерживать для микроорганизмов определенные условия путем длительного культивирования их, при постепенном повышающихся или, наоборот, понижающихся дозировках того или иного фактора среды. Так, для повышения у дрожжей способности сбраживать галактозу, их выращивали на средах, постепенно увеличивая в последних концентрацию галактозы. В результате такого направленного воспитания дрожжи выработали фермент галактозимазу,

благодаря чему они начали хорошо сбраживать галактозу. Это новое их качество передается по наследству.

4) Селекция (отбор). В. И. Кудрявцев предложил осуществлять селекцию наиболее эффективных культур микроорганизмов путем отбора из производства, так как применяемые в производстве микроорганизмы хорошо приспособлены ко всем особенностям среды. Отбирать микроорганизмы можно из основной их массы, длительно культивируемой в производстве (этот отбор носит название повторной селекции), или из микроорганизмов, которые являются спутниками основной производственной культуры. Эти методы широко применяются в производстве кормовых дрожжей для отбора наиболее урожайных культур. Необходимо также находить и отбирать наиболее полезные микроорганизмы в природе.

В настоящее время для изменения свойств дрожжей чаще других используются методы направленного воспитания, вегетативной гибридизации и отбора. При селекции дрожжей имеют значение изотопные и некоторые оптические методы.

Пользуясь этими прогрессивными методами, многие исследователи работали над проблемой изменения свойств и природы микроорганизмов, в частности дрожжей и дрожжеподобных грибов, создали организмы с новыми полезными для производства качествами, позволившими отнести их к новым видам и разновидностям.

Химический состав клеточных элементов микроорганизмов

Химический состав микроорганизмов в процессе их жизнедеятельности не остается постоянным, но в пределах известных колебаний содержание химических элементов в клетках установлено. Протоплазма микробной клетки состоит из различных органических и неорганических соединений, находящихся в основном в коллоидном состоянии. На долю органических веществ микробной клетки приходится 90—92%, а 8—10% составляют минеральные вещества. Вода составляет от 75 до 85% от веса клетки. Часть воды находится в связанном состоянии с коллоидными веществами клетки и входит в ее структуру. Это так называемая связанная вода. Другая часть — свободная вода используется для растворения различных веществ, образующихся в процессе обмена. Благодаря свободной воде в дрожжевой клетке происходит регулирование внутриклеточного давления. Количество воды в клетке определяется в основном состоянием внутриклеточных коллоидов и условиями культивирования. Сухое вещество клетки составляет 15—25% от ее веса.

Дрожжевая клетка состоит из 75% воды и 25% сухих веществ. В клеточной оболочке сосредоточено около 20% сухого вещества клетки.

Состав сухого вещества дрожжей колеблется в следующих пределах (в %):

Белки	45—55
Углеводы	30—33
Жиры и жироподобные вещества	3—4
Зольные вещества	8—11

Основная масса тела микробной клетки, не считая воды, состоит главным образом из белковых веществ. Среднее содержание белков в дрожжах составляет 50%, у бактерий — 80% от веса сухого вещества. Но в зависимости от условий культивирования, например от состава питательной среды, природы, расы микроорганизмов и их физиологического состояния, количество белка изменяется, составляя иногда 13—14%. Чем больше в среде азотистых веществ, тем больше белка синтезируется в протоплазме клетки. В состав белковых веществ микроорганизмов входят в основном те же соединения, которые встречаются и у высших растений и животных, а именно: 1) протеины (простые натуральные белки), в состав которых входят остатки аминокислот; к протеинам относятся альбумины, имеющие нейтральный характер и растворимые в воде, глобулины, растворимые в водных растворах различных солей, и пептоны — продукты гидролиза протеинов; 2) протеиды (сложные белки), представляющие собой соединение простого белка с веществом небелковой природы, имеют большое значение для процессов, происходящих в протоплазме клетки. К ним относятся, например, нуклеопротеиды, в состав которых, кроме простых белков, входят нуклеиновые кислоты, состоящие из пуринового или пиримидинового основания, пентозы и фосфорной кислоты; в большом количестве они содержатся в клеточных ядрах.

Хондриозомы состоят из липопротеидов, представляющих собой соединение белка с жироподобными веществами. В состав ослизняющей бактериальной оболочки входят еще глюкотеины или муцины, дающие при гидролизе белки и углеводы. Углеводы участвуют в построении элементов клетки, и часть их является запасными веществами (гранулеза и гликоген, дающие при гидролизе *d*-глюкозу). В состав оболочек дрожжевых клеток входит грибная клетчатка (близкая к растительной). Другие углеводы дрожжевой клетки состоят из гликогена и из дрожжевой камеди, при гидролизе которой образуется *d*-манноза, небольшое количество *d*-глюкозы и следы метилпентозы. Дрожжевая камедь входит в состав некоторых дрожжей, имеющих ослизненную оболочку. В теле грибов найдены шестиатомный спирт маннит (7—10% от сухого вещества), сорбит и другие вещества углеводного характера. В клеточных стенках дрожжей найден маннан.

Содержание жира у микробов зависит от состава питательной среды, возраста клетки и аэрации, а также от видовых

особенностей. Среда, богатая углеводами, хорошая аэрация и повышенные температуры способствуют накоплению жира в клетках микроорганизмов. Содержание жира может достигнуть 50%. Старые дрожжи содержат больше жира, чем молодые. Жиры участвуют в процессах обмена дрожжевой клетки. Микроорганизмы содержат также жироподобные вещества — липоиды, которые играют важную роль в живой протоплазме. Они участвуют в адсорбционных процессах протоплазмы и регулировании проницаемости клетки для поступающих в нее веществ. В состав жиров и липоидов входят свободные жирные кислоты (олеиновая, пальмитиновая), нейтральные триглицериды, стериды (холестерин, эргостерин), фосфатиды и воск. Жиры и жироподобные вещества накапливаются также в виде запасных.

Содержание зольных элементов у микроорганизмов также колеблется. В состав их входят фосфор, сера, калий, кальций, магний, железо, натрий, хлор, марганец. Ниже приведен примерный состав золы спиртовых дрожжей.

Компоненты золы	Содержание компонентов в % от веса золы
P ₂ O ₅	44,8—54,4
K ₂ O	26,0—35,0
MgO	4,9—6,3
CaO	3,0—7,5
Na ₂ O	0,5—2,3
SO ₃	0,6—6,4
SiO ₂	0,9—1,9
Fe ₂ O ₃	0,06—0,95

Данные показывают, что содержание соединений фосфора составляет почти половину веса золы. Большой процент падает также на долю соединений калия. Меньше содержится Mg, Fe, S, Na. Кроме этих элементов, дрожжи содержат следы Mo, Cu, Co, Zn, Ni, Te, J. Элементарный состав микроорганизмов:

Органогены (в % на сухое вещество)	Бактерии	Дрожжи
Углерод	50,4	49,8
Азот	12,3	12,4
Водород	6,8	6,7
Кислород	30,5	31,1

Химический состав золы и элементарный состав микроорганизмов может значительно изменяться. Дрожжи содержат большое количество витаминов. В состав их входит почти полный комплекс витамина B и эргостерин — провитамин витамина D. Химический состав дрожжеподобных грибов приведен на стр 335.

Образование антибиотиков микроорганизмами

На основании многих исследований удалось установить, что микроорганизмы в процессе эволюции приобрели способность вырабатывать и выделять во внешнюю среду специфические вещества, получившие название антибиотиков (термин антибиотик обозначает противожизненный). Антибиотики — растворимые в воде органические вещества. Отличительным и ценным качеством их является избирательность действия. Антибиотики убивают многие микроорганизмы или угнетают их рост, но почти не действуют на образующих антибиотики микробов. Очень многие микроорганизмы обладают способностью выделять вещества с антибиотическими свойствами, но высокоактивные антибиотики способны образовывать лишь немногие.

Первым антибиотиком, который получил широкое применение, является пенициллин. Он относится к гетероциклическим соединениям, содержащим серу и азот. Эмпирическая формула пенициллинов C₉H₁₁O₄N₂SR, где радикал R зависит от типа пеницилина. Пенициллины — это кристаллические одноосновные кислоты, не содержащие основных групп.

Русские ученые В. А. Манассеин и А. Г. Полотебнов установили, что некоторые из видов плесневого гриба *Penicillium* губительно действуют на бактерии. Когда плесень прикладывали к ранам, они быстро освобождались от гноя, т. е. впервые в 1871—1872 гг. антагонизм микробов был практически применен для лечения болезней. В 1929 г. англичанин Флеминг установил, что плесневой гриб *Penicillium notatum* образует вещество, которое действует угнетающе на многие микроорганизмы, но получить это вещество в чистом виде ему не удалось. Только в результате работ многих исследователей пенициллин был выделен в чистом виде. Большая роль в изучении микробиологических и биохимических свойств пенициллинов и условий их получения принадлежит нашим советским ученым. Пенициллин в последнее время вырабатывается грибом *Penicillium chrysogenum* (штамм ВНИИА). Пенициллин является высокоактивным антибиотиком, убивающим многие бактерии, но он не действует на большинство плесеней, вирусов и дрожжей.

Широко применяются антибиотики, образуемые лучистыми грибами — актиномицетами. Они отличаются большим разнообразием своих биологических, химических и физических свойств. Советские ученые первые обратили внимание на явление антагонизма актиномицетов и бактерий. Наиболее практически ценными

антибиотиками являются: стрептомицин, который образуется лучистым грибом *Actinomyces griseus*; синтомицин, — образующий *Streptomyces venezuelae*; ауреомицин *Act. aureofaciens* и др. Антибиотики, получаемые в результате жизнедеятельности актиномицетов, отличаются сильным антибиотическим действием на бактерии, грибки, некоторые вирусы, поэтому они находят широкое применение в медицине. Одним из недостатков стрептомицина является его некоторая токсичность. Необходимо отметить, что многие микроорганизмы в присутствии антибиотиков приобретают по отношению к ним устойчивость (явление привыкания).

Некоторые бактерии также могут вырабатывать ценные антибиотики. Например, спорообразующая почвенная бактерия *Bac. brevis* вырабатывает высокоактивный антибиотик грамицидин С (советский), губительно действующий на многие бактерии.

Действие антибиотиков основано на том, что они нарушают обмен веществ в клетках других микроорганизмов или затормаживают определенные биохимические реакции. Например, стрептомицин нарушает окислительные процессы в микробных клетках, отчего они гибнут.

Таким образом, применение различных антибиотиков основано на антагонистических взаимоотношениях, существующих между отдельными группами микроорганизмов.

Глава 31.

ПИТАНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ

Обмен веществ у микроорганизмов заключается в поступлении питательных веществ из внешней среды в клетку и выделении во внешнюю среду продуктов их жизнедеятельности. Главными процессами обмена веществ является питание и дыхание.

Поступление и усвоение пищи (ассимиляция) — это процесс питания, в результате которого организм получает все материалы, необходимые для построения своего тела, размножения и получения жизненной энергии. У микроорганизмов нет специальных органов для принятия пищи. Процесс питания, т. е. прохождение растворов питательных веществ через мельчайшие поры оболочки клетки, обладающей избирательной способностью, осуществляется путем осмоса и диффузии. Вода с растворенными веществами проникает в клетку, в которой создается довольно высокое осмотическое давление, достигающее 3—6 атм и обусловленное растворенными в клеточном соке веществами (тургорное давление). Протоплазма прижата к оболочке клетки, находящейся в напряжении, которое носит название тургор. Если осмотическое давление во внешней среде выше, чем в самой клетке, то вода выходит из клетки, тургор ее нарушается, протоплазма уменьшается в объеме и отходит от оболочки. Такое состояние носит название плазмолиз. Если во внешней среде очень низкое осмотическое давление, т. е. низкая концентрация среды, то вода бы-

стро поступает в клетку, протоплазма разбухает, образуется вздутие, что может привести к разрыву оболочки. Такое явление носит название плазмолитис. Оба эти явления отрицательно действуют на клетку. Следовательно, на жизнедеятельность микробной клетки большое влияние оказывает состав и концентрация питательной среды. Способность различных веществ проникать в микробную клетку зависит от их химического строения. Соединения, имеющие амино-, окси- или карбоксильную группы, проникают в клетку гораздо труднее. Чем больше таких групп, тем меньше проницаемость. Например, шестиатомные спирты практически не проникают в микробную клетку. Питательные вещества для микроорганизмов должны быть в ассимилируемом ими виде. Одним из важных условий нормального процесса питания микроорганизмов является присутствие в среде достаточного количества воды, необходимой для растворения питательных веществ. Некоторые соединения растворяются в липоидах. Но многие вещества, не растворяющиеся ни в воде, ни в липоидах, переходят в раствор при помощи внеклеточных ферментов, выделяемых микробной клеткой. Эти ферменты превращают нерастворимые и неусвояемые вещества в растворимые и усвояемые, подвергая их гидролитическому расщеплению. Например, дрожжи выделяют в содержащую сахарозу внешнюю среду фермент сахаразу, который превращает сахарозу в инвертный сахар, проникающий в дрожжевую клетку. Таким образом, процессы диффузии и осмоса возможны только при условии растворения питательных веществ.

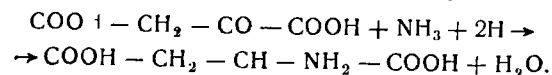
Питательные вещества, поступившие в микробную клетку, превращаются в сложные соединения протоплазмы вследствие различных синтетических и биохимических реакций, катализируемых внутриклеточными ферментами. Последние являются коллоидными веществами, не способными проникать из клетки во внешнюю среду. Микроорганизмы по-разному относятся к питательной среде одинакового состава, что объясняется различием ферментов, которые они вырабатывают.

Для питания микроорганизмов необходимы различные соединения углерода, азота, кислорода, водорода и минеральных солей.

Отношение к различным источникам азота у микроорганизмов довольно специфично. Они могут использовать азот из самых различных источников. Так, бактерии способны усваивать азот из сложных белковых веществ, простых растворимых белков, из азотнокислых и аммиачных солей, а также потребляют аммиак и свободный азот атмосферы. Для дрожжей лучшим азотистым питанием является водный раствор аммиака и аммиачные соли, аминокислоты, амидокислоты и мочевины, хуже усваивается пептон. Источником кислорода и водорода является в основном вода. Азотистые вещества, поступающие в микробную клетку, с помощью различных синтетических реакций превращаются

в сложные белковые вещества ее протоплазмы. Синтез белков у микроорганизмов, использующих различные источники азота, имеет много общего. Так, в качестве промежуточного продукта ассимиляции азотистых соединений образуется аммиак. Например, микроорганизмы, использующие азот из солей азотной и азотистой кислот, в процессе ассимиляции восстанавливают его до аммиака. Аммиак образуется также при ассимиляции элементарного азота из воздуха. При использовании белков и продуктов их расщепления белки и пептоны разлагаются до аминокислот, которые дезаминируются с образованием аммиака.

Из аммиака путем присоединения его к кето- и оксикислотам синтезируются аминокислоты. Последние образуются при частичном окислении углеводов. Так, кетоянтарная кислота, присоединяя аммиак, дает глутаминовую аминокислоту:



В результате действия протеолитических ферментов аминокислоты образуют пептоны и полипептиды, которые превращаются в белки протоплазмы микробной клетки под влиянием протеаз. По новейшим данным, аминокислоты могут усваиваться дрожжами и некоторыми другими микроорганизмами в неизменном виде, не подвергаясь предварительному расщеплению до аммиака. Таковы пути построения белков в живой клетке.

Для питания микроорганизмов необходимы соединения углерода, лучшим источником которого являются углеводы. Они используются для синтеза белков и жиров, для образования клеточных оболочек и как энергетический материал в дыхательных и других процессах, происходящих в микробных клетках. Из углеводов для питания, например, дрожжей используются главным образом сахара. В качестве углеродистого питания применяются органические кислоты и их соли (молочная, уксусная, яблочная, янтарная), а также некоторые спирты (этиловый, маннит). В последнее время при помощи «меченых» атомов установлено, что дрожжи и бактерии для синтеза жиров могут использовать уксусную кислоту, которая превращается в жирные кислоты.

Для жизнедеятельности микроорганизмов необходимо наличие в питательной среде минеральных веществ. С их помощью регулируется осмотическое давление внутри клетки, они определяют скорость и направление биохимических реакций и коллоидные свойства живой протоплазмы. Из минеральных элементов важнейшую роль в питании микробов играет фосфор, необходимый для синтеза сложных фосфорсодержащих соединений с белками. Лучшими источниками фосфора являются различные фосфорнокислые соли калия, натрия, аммония.

Для синтеза белковых веществ клетки необходима сера. Микробы получают ее из органических и неорганических сернистых

соединений. Калий играет большую роль в построении живой протоплазмы, участвуя в синтезе белковых и углеводных соединений. Калий и магний необходимы для лучшего сбраживания сахара. Ионы Mg являются активаторами многих ферментов, участвующих в обмене фосфора, а также фермента энлазы. При отсутствии калия в среде значительно снижается выход биомассы дрожжей, т. е. замедляется их размножение. Микроорганизмы поглощают его из фосфорнокислого калия и других солей.

Железо и марганец являются передатчиками кислорода в процессах дыхания и принимают участие в ферментативных реакциях. Железо входит в состав дыхательного фермента. Соли кальция стимулируют развитие микроорганизмов, медь входит в состав ферментов. Кроме перечисленных элементов, для жизнедеятельности микроорганизмов необходимы так называемые микроэлементы: цинк, бор, кобальт, никель, уран, телур и др. Они необходимы как стимуляторы развития и роста микробов, каталитически ускоряющие сложные физиологические процессы и действующие на физико-химические свойства коллоидов протоплазмы, усваиваются они из веществ, входящих в состав естественной питательной среды.

В состав питательной среды многих микроорганизмов должны входить витамины и витаминоподобные вещества, необходимые для построения ферментов; источником некоторых из витаминов являются экстракты из солодовых ростков, дрожжевой автолизат и др.

В обмене веществ микробной клетки наибольшее значение имеют белковые соединения. Они, являясь основой структуры протоплазмы и частью ферментов, регулируют направление, скорость и взаимосвязь реакций обмена веществ. Превращения веществ в микробной клетке зависят от участия в них минеральных соединений, витаминов и тесно связаны с влиянием внешней среды.

Итак, питательные вещества имеют решающее значение для жизнедеятельности микроорганизмов. При изменении источников питания микроорганизмы приспосабливаются к новым условиям, приобретают новые свойства, которые передаются по наследству.

Витамины. Изучая значение различных веществ в питании, русский ученый Н. И. Лунин в 1880 г. отметил, что для жизнедеятельности организмов необходимы в небольших количествах соединения, получившие название ростовых веществ или, по предложению польского ученого Функа, — витаминов (Vitamin — амин жизни), так как первое соединение содержало аминокруппу. В 1904 г. было установлено, что плесневые грибы образуют какие-то органические вещества, которые усиливают рост вновь засеянных грибов, причем они не являются строительными или энергетическими материалами пищи.

В последующие годы было доказано, что для нормального

развития микроорганизмов необходимы дополнительные факторы роста, ростовые вещества, или витамины. В настоящее время установлено, что витамины являются сравнительно низкомолекулярными органическими соединениями разнообразного химического строения, которые принадлежат к числу основных компонентов пищи, причем присутствуют в ней в очень малых количествах по сравнению с основными ее компонентами. Некоторые микроорганизмы сами синтезируют витамины, например: плесневой гриб *Aspergillus niger* — витамин D, пропионовокислые бактерии — витамин B₁₂, а для других — введение витаминов в питательный субстрат является обязательным. Ростовые вещества ускоряют развитие микроорганизмов во много раз. Для жизнедеятельности, особенно размножения дрожжей, ростовые вещества, получившие название биос, имеют большое значение. Исследования последнего времени показали, что биос — сложное вещество, состоящее из трех фракций:

- 1) биос I — инозит (шестиатомный циклический спирт);
- 2) биос II — витамин H (биотин);
- 3) биос III — пантотеновая «вездесущая» кислота.

Некоторые дикие дрожжи сами могут синтезировать биос. Культурные дрожжи требуют прибавления биоса извне. Для различных плесневых грибов и бактерий нужны разные ростовые вещества. Особенно важны ростовые вещества для микроорганизмов, ослабленных каким-нибудь неблагоприятным воздействием, например высокой температурой, недостатком питания, присутствием ядовитых веществ.

Как показали советские исследователи М. Н. Мейсель и Е. Н. Одинцова на примере дрожжей, действие ростовых веществ микроорганизмов очень многообразно. Влияние ростовых веществ распространяется не только на рост (откуда они в свое время и получили название), но и на строение клетки, на процессы ее обмена, на ее жизнеспособность. Поэтому более целесообразно эти вещества называть витаминами или витаминоподобными веществами. Витамины играют определенную роль в биохимических процессах микробной клетки. Еще в начале XX в. В. В. Пашутин высказал предположение, что между витаминами и ферментами имеется определенная связь. Н. Д. Зелинский считал, что витамины входят в состав ферментов и поэтому влияют на развитие микроорганизмов. Так, в 1922 г. он указал на то, что «связь между ферментами и витаминами, возможно, и выражается в том, что последние необходимы как строительный материал для первых».

В результате исследований последних лет была установлена химическая природа витаминов и выяснено, что витамины, поступающие с питательными веществами, служат для построения коферментов: например, витамин PP входит в состав козимазы. Если микроорганизм не может синтезировать эти витамины и в питательной среде они отсутствуют, то не происходят опре-

деленные ферментативные реакции, следовательно, нарушается обмен веществ клетки. Кроме того, витамины необходимы микроорганизмам для синтеза нуклеопротеидов. Если они отсутствуют, то в клетке также нарушается обмен веществ, ее развитие, размножение и рост.

Несмотря на то, что витамины довольно широко распространены, в живых организмах они присутствуют в очень небольших количествах. В связи с этим выделить ростовые вещества в свободном виде довольно трудно.

Витамины обычно делят на две большие группы: 1) растворимые в жирах и 2) растворимые в воде. Их обозначают первыми буквами латинского алфавита. К первой группе относятся: витамин A — стимулирующий рост организмов; является производным каротина — желтого пигмента; он найден в некоторых дрожжеподобных грибах (*Rhodotorulaceae*); витамин D — антирахитный; во многих микроорганизмах встречается эргостерин, который при облучении ультрафиолетовыми лучами превращается в витамин D₂. Это превращение связано, очевидно, с перемещением двойных связей; витамин E — витамин размножения; витамин K — влияет на свертываемость крови, нужен для роста ряда микробов. Ко второй группе относится комплекс витамина B: витамин B₁ (антиневритный), или тиамин, представляющий собой производное пиримидина и тиазола, им богаты дрожжи, дрожжеподобные грибки, бактерии и плесени; витамин B₂ — или рибофлавин, содержится во многих микроорганизмах; дрожжеподобный грибок *Torulopsis utilis* содержит его в значительных количествах; витамин B₃ — или пантотеновая кислота, содержится в большом количестве в дрожжах; другие витамины группы B до витамина B₁₂. К этой же группе относится витамин C — противощетинотный, по химической природе являющийся аскорбиновой кислотой; витамин PP — (никотиновая кислота) содержится в большом количестве в дрожжах и дрожжеподобных грибах (*Torulopsis utilis*); витамин H (биотин) — является активным стимулятором роста и размножения многих микроорганизмов, в том числе дрожжей; фолиевая кислота — стимулирует рост микроорганизмов, встречается в дрожжах в значительных количествах, и другие витамины.

Отсутствие витаминов в пище вызывает болезни, получившие название авитаминоза. Многие микроорганизмы синтезируют различные витамины в большом количестве и поэтому являются ценным пищевым и кормовым продуктом, например белковые кормовые дрожжи, содержащие витамины группы B, A, E, эргостерин. В настоящее время для быстрого количественного определения витаминов применяют радиоактивные изотопы, например изотоп фосфора (P³²). Поглощение фосфора микробами связано с последующим их размножением, а оно зависит от содержания в среде необходимых для данного микроорганизма витаминов.

Ферменты микроорганизмов. Ферментами, или энзимами, называются специфические белки с высоким молекулярным весом, входящие в состав клеток и тканей живых организмов и значительно ускоряющие биохимические реакции. Поэтому они получили название органических или биологических катализаторов. Ферменты находятся везде, где только проявляется органическая жизнь. Их вырабатывают живые клетки, но осуществлять свое действие они могут и вне клеток. Очень велико значение ферментов в процессах обмена веществ внутри микробной клетки и между микроорганизмом и внешней средой, так как они ускоряют различные реакции, а следовательно, и весь обмен веществ. Ферменты были открыты в начале XIX в. В 1814 г. русский химик К. С. Кирхгоф обнаружил, что под действием вытяжки из проросших зерен крахмал превращается в сахар. Так был открыт первый фермент диастаз, или амилаза. В настоящее время открыт целый ряд ферментов, которые катализируют многочисленные реакции в живых организмах и, в частности, в микроорганизмах. Химические реакции могут происходить и без ферментов, но при более высокой температуре и в присутствии кислот или щелочей.

Свойства ферментов

1. Ферменты производят превращение различных веществ при обыкновенной или слабopовышенной температуре (оптимальная температура 40—50°) и прекращают свое действие при кипячении (они очень термолабильны). После охлаждения способность эта не восстанавливается. Низкие температуры не оказывают отрицательного влияния на ферменты: при температурах ниже нуля они не проявляют никакой деятельности, но не погибают.

2. Особенностью ферментативных реакций является очень малое количество фермента по сравнению с большим количеством веществ, на которые он действует.

3. В ходе ферментативной реакции ферменты не изменяются и не входят в состав конечных продуктов реакции, но действие их не бесконечно.

Гормозом в ферментативных реакциях является накопление больших количеств конечных продуктов реакции. После удаления последних ферменты опять начинают действовать.

4. Действие ферментов специфично. В настоящее время специфичность большинства ферментов понимают более широко, т. е. считают, что одни ферменты действуют на определенную группу близких друг к другу химических веществ, но не действуют на другую, они ускоряют реакции только одного типа. Например, ферменты, расщепляющие белки, не оказывают влияния на углеводы. Некоторые ферменты специфично действуют на определенное химическое соединение (ферменты-индивидуумы). Они специфично относятся и к стереохимической конфигу-

рации веществ. Расщепляя одни изомеры, они не действуют на другие. Ферменты действуют также на определенный тип химической связи в молекуле.

5. Ферменты растворяются в воде, в водных растворах нейтральных солей, в глицерине. Легко осаждаются спиртом, ацетоном.

6. Активная кислотность играет большую роль при действии ферментов. Для каждого фермента есть определенная оптимальная кислотность или оптимальная концентрация водородных ионов (рН), при которой каталитическая активность проявляется наиболее полно.

Фермент	рН
Сахараза (дрожжевая)	4,6—5,0
Мальтаза	6,6
Зимаза	4,5—6,5
Амилаза (из солода)	5,2
Карбоксилаза	4,8
Каталаза	7,0

7. Ферменты только ускоряют течение реакций, но не способны вызывать их и изменять направление.

8. Ферменты катализируют не только реакции распада, но и реакции синтеза органических соединений. А. Я. Данилевским впервые было доказано в 1886 г., что в зависимости от условий реакции один и тот же фермент ускоряет процесс или синтеза, или расщепления.

9. Под влиянием измененных внешних условий в живом организме может измениться соотношение между ферментами, некоторые из ферментов могут исчезнуть, а также образоваться новые.

10. Каталитическая активность биокатализаторов (ферментов) превосходит активность неорганических катализаторов. Различие между ними заключается и в степени специфичности и избирательности их действия.

Химическая природа ферментов. На основе многочисленных исследований химическая природа ферментов в настоящее время установлена. Определив химический состав ряда ферментов, исследователи синтезировали некоторые из них. Но полученные вещества не имели каталитических свойств. Поскольку в препарате фермента был обнаружен белок, который при добавлении метилового спирта отделялся и выпадал в свернутом виде, то можно было считать, что фермент состоит из двух компонентов. Вторым компонентом оказалась часть, имеющая белковую

природу и получившая название коллоидного носителя. Присоединив коллоидный носитель к синтезированному ферменту, получили активно действующий фермент. Таким образом, было доказано, что некоторые ферменты имеют двухкомпонентное строение. В качестве первого небелкового компонента, получившего название активной или простетической группы, могут служить различные химические группировки и отдельные атомы. Было обнаружено, что простетическими группами многих ферментов являются витамины. Вторым компонентом — коллоидным носителем — являются специфические белки. Источником простетических групп служат, по-видимому, нуклеиновые вещества клетки. Источником специфических белков является протоплазма клетки.

Белковый компонент обуславливает главным образом каталитическую способность фермента, простетическая группа — его специфичность. Но это разграничение условно; каталитическая активность фермента и специфичность его представляют собой единство. Таким образом, в настоящее время считают, что обе составные части фермента одинаково важны и определяют его характер.

Примером двухкомпонентного фермента является карбоксилаза, катализирующая расщепление пировиноградной кислоты на уксусный альдегид и углекислоту. Простетической группой ее является витамин В₁ в соединении с двумя молекулами фосфорной кислоты. Коллоидным носителем — специфический белок.

В дальнейшем удалось установить, что ряд ферментов представляет собой кристаллы октаэдрической (уреаза), дегексагональной (пепсин) и других форм.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что все ферменты по своей химической природе делятся на две группы: 1) однокомпонентные ферменты — протеины, представляющие собой простые кристаллические белки; к ним относятся большинство гидролитических ферментов; 2) двухкомпонентные ферменты — протеиды, состоящие из активной группы и специфического коллоидного носителя; к этой группе принадлежат в основном ферменты, катализирующие окислительно-восстановительные процессы.

Выделять ферменты в чистом виде довольно трудно. Известно несколько методов выделения ферментов, основанных на экстрагировании их из микроорганизмов водой или глицерином, на извлечении путем изменения рН среды под влиянием растворов нейтральных солей (метод высаливания), на осаждении различными органическими растворителями (ацетон, спирт) и др.

Для извлечения ферментов из дрожжей чаще используют процесс автолиза (саморазложение и растворение клеток), происходящий под влиянием ферментов. Процесс автолиза характеризуется тем, что дрожжевая клетка теряет внутриклеточную воду и нарушается тургор. Под действием ферментов происходит

распад белка протоплазмы. Дрожжи приобретают жидкую консистенцию и погибают. Автолизу подвергаются лишь отмершие или ослабленные клетки. Образующиеся при автолизе кислоты нейтрализуют, так как они разрушают ферменты.

Для получения чистых ферментов пользуются методом диализа и электродиализа, при помощи которых удаляются посторонние примеси и загрязнения.

Активаторы, парализаторы и коферменты. Было замечено, что для активной деятельности ряда ферментов необходимо присутствие некоторых веществ. Такие вещества получили название активаторов. Например, животная амилаза может расщеплять крахмал до декстринов и мальтозы только в присутствии хлористого натрия, так как для своего действия она нуждается в ионах хлора. Активаторами ферментов являются и некоторые органические соединения, выделенные из живых организмов. Они получили название киназ. Современные исследователи показали, что в состав некоторых ферментных систем обязательно входят также ионы кальция, магния, калия, хлора, фосфорной кислоты и др. В ряде случаев для действия фермента необходимо присутствие специальных химических соединений, которые были названы коферментами. Таким образом, активный фермент представляет комплекс, состоящий из собственно фермента и кофермента. Последние имеют свойства, отличные от свойств ферментов.

Ферменты термолабильны, т. е. при нагревании теряют свою активность. Большинство ферментов не выдерживает температуру выше 50—60°. Коферменты термостабильны, они выдерживают температуру кипения воды. Добавляя прокипяченный кофермент к ферменту, который потерял свою активность вследствие отделения кофермента, можно опять восстановить активность фермента.

Установлено, что роль коферментов во многих случаях выполняют различные витамины. В настоящее время прежнее резкое разграничение между ферментами, коферментами и активными группами постепенно стирается.

Известны химические соединения, которые задерживают действие ферментов, снижают их активность. Такие соединения получили название парализаторов. В больших количествах они останавливают действие ферментов, в небольших — действуют угнетающим образом. Если действие парализатора продолжительно, то активность фермента не восстанавливается. Известны следующие парализаторы ферментов: соли тяжелых металлов — меди, свинца, ртути; кислоты и соли синильной и пиррофосфорной кислот, а также сернистый водород, фтористый натрий; сильные окислители — хлор, бром, йод; органические основания — анилин; алкалоидные соединения; продукты ферментативной реакции. Последние являются сильными парализаторами ферментов. Если удалить их из сферы реакции, то ферменты возобновляют свою деятельность. Но механизм действия парализаторов

не выяснен в достаточной степени. Они связывают какие-то активные группировки ферментов или соединяются с их простетическими группами. Следовательно, одни вещества активируют деятельность ферментов, а другие останавливают, парализуют ее.

Механизм ферментативного катализа. Существует ряд теорий, которые объясняют механизм действия ферментов, но во всех теориях признается, что ферменты являются биологическими катализаторами. В настоящее время большинство исследователей считает, что ферменты вступают в промежуточное соединение с субстратом, на который они каталитически действуют. Но разногласия возникают по вопросу, какой характер имеет это соединение: физический, химический или адсорбционный. Очевидно, между этими типами соединений нет существенной разницы. Благодаря этому соединению фермент активирует субстрат, молекулы последнего становятся химически активнее, легче гидролизуются, восстанавливаются, окисляются и подвергаются другим химическим превращениям. Но природа внутримолекулярных изменений, происходящих при активировании, точно не установлена. Остановимся на двух теориях ферментативного катализа.

1. Адсорбционная теория. Согласно теории гетерогенного катализа (катализ на поверхности), скорость химической реакции увеличивается, если молекулы реагирующих веществ адсорбированы на измельченных частицах катализатора, в результате чего повышается концентрация этих молекул. Благодаря адсорбции создаются условия для лучшего взаимодействия молекул друг с другом на поверхности катализатора. Возможно также, что при гетерогенном катализе большое значение имеет силовое поле катализатора, под влиянием которого электронная структура адсорбированных молекул нарушается, что способствует более легкому химическому взаимодействию их с молекулами другого соединения. Так как ферменты находятся в клеточном соке в виде мельчайших коллоидных частиц, т. е. образуют с водой гетерогенные системы, то указанные выше представления о механизме гетерогенного катализа могут быть применены и к ферментативным процессам.

2. Теория промежуточных соединений. Согласно этой теории катализатор со вступающими в реакцию веществами образует нестойкие промежуточные соединения $A+B+K \rightleftharpoons AK+B \rightleftharpoons AB+K$, где K — катализатор (фермент), $A+B$ — реагирующие вещества. Таким образом, каталитическое действие ферментов складывается из двух стадий. Во-первых, фермент соединяется с реагирующим веществом в силу определенного сродства между ними. Затем образовавшееся нестойкое промежуточное соединение при каталитическом действии фермента распадается с образованием конечных продуктов ферментативной реакции, причем катализатор непрерывно регенерируется, и количество его с течением времени не изменяется. Согласно представлениям П. В. Афанасьева вначале образуется неактивное промежуточное

соединение фермент — субстрат, оно присоединяет вторую молекулу фермента и дает активное промежуточное соединение (фермент)₂ — субстрат. Затем этот активный комплекс распадается на свободный фермент и продукты распада субстрата. Образование некоторых нестойких промежуточных соединений было показано экспериментально. В настоящее время считается, что адсорбционная теория катализа и теория промежуточных соединений дополняют друг друга, так как не всегда можно провести четкую границу между химическим соединением молекул при помощи главных валентностей и адсорбцией их на поверхности коллоидных частиц посредством других видов связи.

Действие ферментов в живой клетке. Протоплазма живой клетки вырабатывает ферменты, следовательно, они являются продуктами ее жизнедеятельности и с нею связаны. Ферменты могут проявлять свою деятельность внутри клетки, где они находятся, в этом случае их называют внутриклеточными, или эндоферментами. Они катализируют процессы синтеза веществ протоплазмы, дыхания и брожения. Ферменты могут также выделяться во внешнюю среду и там оказывать соответствующее действие (расщепление сложных веществ — белков, жиров). Это так называемые внеклеточные, или экзоферменты. Но резкой грани между этими двумя группами провести нельзя.

При изучении реакций и процессов, происходящих в живой клетке, не всегда можно использовать результаты исследований, полученные при работе с очищенными ферментами. Длительное время оставалось неясным, каким образом в живой клетке находятся в близком соседстве, не приходя во взаимодействие, ферменты и вещества, на которые они могут действовать. Очевидно, в клетке имеется какое-то пространственное разделение ферментов и веществ, поэтому они не взаимодействуют друг с другом. Академик А. И. Опарин в 1934 г. дал объяснение этому явлению. По его мнению, ферменты в живых клетках могут адсорбироваться на поверхностях макрогетерогенных систем, например на белковых веществах протоплазмы клетки, теряя при этом свою гидролитическую способность. Но она может возвратиться в том случае, если ферменты опять перейдут в раствор. Подтверждением правильности этой теории является наличие большого фактического материала. Можно привести следующий пример: А. И. Опарин и А. Л. Курсанов показали, что при адсорбции ферментов на дубильных веществах теряется их гидролитическая активность, но это связано не с изменением самих ферментов, а только лишь с переходом их из раствора в осадок. Если такие ферменты перевести опять в раствор, то активность их восстанавливается.

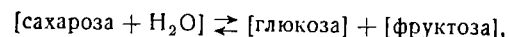
Таким образом, основным фактором, определяющим гидролитическую активность ферментов в живых клетках, является гетерогенность (неоднородность) протоплазмы, что обуславливает переход фермента в адсорбированное состояние. В этом случае

ферменты не могут вести гидролитические процессы. Но при переходе фермента в гомогенный раствор его гидролитическая активность восстанавливается.

Наряду с процессами распада, гидролитическими процессами в живой клетке всегда происходят и процессы синтеза. Следовательно, можно предполагать, что в клетке имеются, кроме гидролитических ферментов, и ферменты синтетические. Но они найдены не были. В дальнейшем, когда был изучен механизм ферментативного катализа, оказалось, что в определенных условиях один и тот же фермент может катализировать или процессы синтеза, или процессы гидролиза. Это отвечает требованиям термодинамики, иначе ферменты могли бы смещать химическое равновесие. Таким образом, состояние фермента внутри клетки определяет направленность его действия. Исследования школы академика А. Н. Баха показали, что ферменты, участвующие в процессах синтеза, более тесно связаны с протоплазмой клетки, чем гидролизующие.

На основании своих исследований академик А. И. Опарин делает вывод, что фермент приобретает способность к синтезирующему действию, будучи адсорбирован на структурных поверхностях протоплазмы. В гомогенном растворе тот же фермент обладает гидролизующим действием. Следовательно, гидролитический процесс в клетке пространственно разобщен от синтетического процесса. Для нахождения благоприятных условий в клетке, при которых ферменты могли бы производить синтезирующее действие, было применено уравнение Вант-Гоффа, на котором был теоретически обоснован принцип обратимого действия ферментов.

Применительно к сахарозе это уравнение будет иметь такой вид:



т. е. сахароза, соединяясь с водой, превращается в молекулу глюкозы и молекулу фруктозы: между правой и левой частями уравнения устанавливается подвижное равновесие. Но его можно изменить. Например, если увеличить количество продуктов распада, т. е. глюкозы и фруктозы, то ферментативная реакция пойдет в сторону синтеза сахарозы и равновесие будет восстановлено. Увеличение левой части уравнения, т. е. сахарозы и воды, направит процесс в обратную сторону, т. е. в сторону гидролиза. Из приведенного уравнения можно также сделать вывод, что уменьшение количества воды в растворе, т. е. компонента, находящегося в левой части уравнения, способствует синтетическому процессу, так как он будет уменьшать сумму составных частей левой части уравнения. Благоприятным для синтетического процесса является постоянное удаление продуктов синтеза из сферы реакции. По мнению А. И. Опарина, ферменты, адсорбированные

на структурных образованиях клетки, приобретают способность к синтезирующему действию, так как в этом случае создается и безводная среда и большая концентрация избирательно адсорбированного продукта, а также, по-видимому, и удаление синтезируемого продукта, т. е. имеются все те условия, которые, согласно уравнению Вант-Гоффа, необходимы для синтеза.

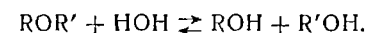
Таким образом, протоплазма живой клетки является регулятором синтезирующего или гидролизующего действия ферментов, причем разные ферменты, очевидно, адсорбируются на различных структурных образованиях клетки.

Для процессов ферментативного синтеза необходима энергия, которая используется ферментами из своих окислительно-восстановительных систем.

Номенклатура и классификация ферментов. Случайные названия, которые раньше давали ферментам, стали неудобны, когда количество открытых ферментов возросло. Было принято правило (Дюкло) название фермента составлять из корня слова, обозначающего соединение (субстрат), на которое данный фермент действует, с добавлением к нему суффикса — аза (например, ферменты, действующие на сахара — мальтозу, лактозу, называются мальтаза, лактаза и т. д.). Только ферментам, вызывающим глубокий распад органических веществ, даются названия по характеру их действия: например, дегидраза, оксидаза. Однако сохранились и произвольные названия ферментов, как трипсин, пепсин. В настоящее время известно около 600 различных ферментов. Принято классифицировать ферменты по их действию, причем принимается во внимание также и их химическая структура. Все ферменты делятся на несколько больших групп, каждая из которых распадается на ряд подгрупп. Ниже приведена сокращенная классификация, включающая в основном ферменты, которые чаще всего встречаются у микроорганизмов и имеют для них наиболее важное значение.

I. Гидролазы и фосфорилазы. А. Гидролазы — ферменты, катализирующие процессы расщепления и синтеза веществ по типу гидролитических реакций с присоединением элементов воды; они разрывают связь —C—O— между углеродом и кислородом (в сложных углеводах, эфирах) или связь —C—N— (в белках), но на связь —C—C— в органических молекулах гидролазы не действуют. Они делятся на следующие подгруппы:

1. Карбогидразы — гидролизуют различные углеводы и глюкозиды по схеме:



Они делятся на две большие подгруппы: а) глюкозидазы, действующие на сравнительно небольшие молекулы ди- и трисахаридов, а также глюкозидов. К этой подгруппе относятся следующие ферменты: сахараза, расщепляющая сахарозу на *d*-глюкозу и *d*-фруктозу; лактаза, расщепляющая молочный сахар на

глюкозу и *d*-галактозу, и б) ферменты полисахаридов (полисахаразы), катализирующие реакции расщепления высокомолекулярных полисахаридов. Например, амилаза (диастаз) расщепляет крахмал до мальтозы и декстринов; гликогеназа расщепляет гликоген на *d*-глюкозу. Внутриклеточное расщепление полисахаридов является процессом фосфоролиза, а не гидролиза, в этом случае глюкозидные связи расщепляются не элементами воды (HO—H), а присоединением остатков фосфорной кислоты (HO—P, где $P=PO_3H_2$). Продуктом расщепления является *d*-глюкоза-1-фосфат.

2. Эстеразы — катализируют гидролиз сложных эфиров на спирт и кислоту. К ним относятся: липаза (от греч. *lipos* — жир), расщепляющая жиры на глицерин и жирные кислоты; фосфатазы, расщепляющие сложные эфиры фосфорной кислоты при биологических процессах.

3. Протеазы — катализируют реакцию гидролиза белков и продуктов их распада. В эту подгруппу входят протеиназы, расщепляющие натуральные белки до пептонов; дезаминазы — гидролизуют аминокислоты до аммиака и соответствующей оксикислоты.

Б. Фосфорилазы. Недавно была открыта группа ферментов, получившая название фосфорилазы. Они катализируют реакции расщепления, где активную роль, как указывалось, играет фосфорная кислота, а не вода. Этот процесс, носящий название фосфоролиз, осуществляется введением в расщепляемую молекулу остатка фосфорной кислоты.

II. Десмолазы, или ферменты расщепления (от греч. *desmos* — связь); они катализируют реакции типа $R-R' \rightarrow R+R'$, в результате которых происходит глубокий распад органического вещества и разрыв связи между углеродными атомами молекул. К ним относятся в основном все ферменты брожения, расщепляющие углеводы на более простые соединения. Например, зимаза — комплекс ферментов, катализирующих реакции, происходящие при спиртовом брожении; карбоксилаза — катализирует реакцию декарбоксилирования; карболигаза — синтезирует две альдегидные группы; каталаза — разлагает перекись водорода на молекулярный кислород и воду, тем самым защищая клетку от накопления ядовитой перекиси водорода, возникающей как побочный продукт при процессах активации кислорода.

III. Ферменты переноса, называемые феразами, катализируют межмолекулярное перемещение некоторых атомных групп, или радикалов: остатков фосфорной кислоты, групп NH_2 , CH_3 . Например, фосфофераза участвует в переносе остатков фосфорной кислоты во время брожения с одного органического соединения на другое.

IV. Окислительно-восстановительные ферменты — катализируют биологические окислительные и восстановительные процессы (перенос атомов водорода и электронов), происходящие при

дыхании и брожении. Среди них необходимо отметить: а) дегидразы, катализирующие реакции дегидрирования, переносят водород на те или иные акцепторы (обычно какие-либо окислители); коферментом некоторых дегидраз является козимаза или кодегидраза-1 (дифосфопиридиннуклеотид); б) оксидазы (аэробные дегидразы) активируют молекулярный кислород или катализируют перенос его от одной молекулы к другой; оксидазы могут непосредственно использовать молекулярный кислород в качестве акцептора водорода; в) пероксидаза — катализирует окисление перекисью водорода различных полифенолов и ароматических аминов.

V. Изомеразы и мутазы — ферменты, катализирующие внутримолекулярные превращения. К ним относится, например, фермент фосфоглицеромутаза, катализирующая изомеризацию 3-фосфоглицериновой кислоты в процессах спиртового брожения.

Такова краткая классификация ферментов.

Глава 32

ДЫХАНИЕ И БРОЖЕНИЕ

Как было указано выше, дыхание и питание являются основными процессами обмена веществ живого организма. Для жизнедеятельности микроорганизмов, т. е. для их развития, размножения и роста, а также для синтеза различных органических соединений, входящих в состав клетки, необходимо много энергии. Микроорганизмы удовлетворяют свою потребность в энергии благодаря процессам дыхания. Дыхание, или аэробное дыхание — это процесс окисления сложных органических соединений до менее сложных или до простых минеральных веществ — H_2O и CO_2 (процесс диссимилиации) с одновременным выделением свободной энергии. Выделение углекислоты в результате дыхания связано с поглощением кислорода и полным окислением питательных веществ.

Однако русский ученый В. О. Таусон показал, что для многих синтетических реакций, происходящих в живой протоплазме микробов, дыхательный процесс как источник энергии не нужен. Выделение углекислоты в ряде процессов также не связано с поглощением кислорода и с полным окислением питательных веществ, т. е. с процессом дыхания, а является результатом процесса, получившего название анаэробного дыхания, или брожения.

В зависимости от отношения к молекулярному кислороду все микроорганизмы делятся на две группы:

1) аэробные микробы, для жизнедеятельности которых необходим молекулярный кислород;

2) анаэробные микробы, не нуждающиеся в свободном кислороде.

Между ними существует переходная группа, которая получила название микроаэрофильных организмов. Для их жизнедеятельности требуются малые концентрации кислорода в среде. Анаэробные микроорганизмы подразделяются на а) факультативные (условные) анаэробы, которые могут развиваться как в присутствии, так и в отсутствии молекулярного кислорода; и б) облигатные (безусловные, строгие) анаэробы, развивающиеся только в отсутствии молекулярного кислорода, который для них является ядом. Указанное деление микроорганизмов носит, конечно, условный характер. В зависимости от потребности в кислороде у микробов может быть два типа дыхания: аэробное, или настоящее дыхание, и анаэробное дыхание, или брожение. Тип дыхания зависит также от наличия тех или иных «дыхательных» ферментов в микробной клетке. Остановимся более подробно на этих типах дыхания.

1. Анаэробное дыхание. При анаэробном дыхании у микроорганизмов происходят различные биохимические и окислительные процессы органических веществ, основанные на дегидрировании (отнятии водорода) без участия свободного кислорода. Акцептором водорода являются промежуточные продукты процесса окисления субстрата (например, органические молекулы, имеющие ненасыщенные связи). Этот процесс происходит по следующей схеме: 1) окисляемый субстрат — H_2 + фермент дегидраза = окисленный субстрат + дегидраза — H_2 ; 2) дегидраза — H_2 + акцептор водорода (органическая молекула) = дегидраза + акцептор — H_2 . При таком окислении выделяется определенное количество энергии, которое необходимо для жизнедеятельности анаэробных микробов. Последние не могут использовать для окисления органических соединений молекулярный кислород, так как у них дыхательными ферментами являются только дегидразы, а для использования молекулярного кислорода микроорганизмы должны иметь и другие ферменты. Например, несмотря на наличие кислорода в среде, молочнокислые бактерии (*B. Delbügki*) совершенно не могут им пользоваться, так как у них нет фермента каталазы, которая разлагала бы перекись водорода, образующуюся в процессах дыхания и являющуюся ядом для микробов, и пероксидазы, которая вовлекала бы перекись водорода в окислительный процесс.

Итак, процессы распада сложных органических соединений (углеводов, органических кислот), происходящие без участия молекулярного кислорода и вызываемые анаэробными микроорганизмами, получили название брожения; они сопровождаются выделением сравнительно небольшого количества энергии, необходимой для жизнедеятельности микроорганизмов. Можно и иначе определить, что такое брожение — процесс разложения микроорганизмами органических веществ в анаэробных условиях принято считать брожением.

Анаэробные микроорганизмы, которые являются возбудите-

лями брожения, открыты Пастером. До него считали, что жизнь без кислорода и окислительного дыхания невозможна. В настоящее время общепризнано, что источником жизненной энергии для микроорганизмов могут быть разнообразные процессы, происходящие и с участием свободного кислорода и без него.

Микроорганизмы, имеющие факультативно-анаэробное дыхание, в своих клетках содержат, кроме дегидраз, еще оксидазы и ферменты, активирующие кислород, т. е. ферменты, свойственные и аэробным микробам. Дрожжи относятся к группе факультативно-анаэробных микроорганизмов, т. е. им свойственно и анаэробное и аэробное дыхание, но последнее выражено слабее. При анаэробном дыхании дрожжи расходуют на дыхание значительно больше энергетического материала (сахара), чем при аэробном дыхании.

2. Аэробное дыхание. Аэробные микробы в процессе дыхания окисляют органические вещества с образованием углекислого газа и воды. В этом случае они используют всю содержащуюся в органических соединениях потенциальную энергию. Чаше для дыхания используются в качестве энергетического материала углеводы, но многие микроорганизмы могут использовать и другие органические соединения — белки, жиры, спирты, кислоты и др. Уравнение окисления сахара имеет следующий вид: $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 674 \text{ ккал}$. При этом выделяется 674 ккал энергии. В случае неполного окисления углеводов выделяется энергии меньше. Часть потенциальной энергии сахара остается в продуктах неполного окисления.

Процесс аэробного дыхания является более сложным, так как в нем принимают участие разные ферменты типа дегидраз и оксидаз. Аэробные микроорганизмы также очень разнообразны, поэтому и типов аэробного дыхания много, причем отличаются они друг от друга ферментами, участвующими в окислении субстрата. У микроорганизмов, имеющих окислительные ферменты — пероксидазу и каталазу, механизм аэробного дыхания сравнительно прост: водород, катализуемый дегидразой, передается кислороду, при этом образуется перекись водорода, которая далее при помощи фермента пероксидазы направляется на окисление специфического субстрата или расщепляется каталазой до молекулярного кислорода и воды, освобождая тем клетку от накопления этого ядовитого вещества. Согласно теории Варбурга решающим условием окисления является активирование кислорода при помощи железа, входящего в состав дыхательного фермента. В протоплазме аэробных микроорганизмов есть и другие группы ферментов — переносчиков кислорода, например, окислительный «желтый дыхательный фермент», который легко восстанавливается, присоединяя активированный водород субстрата при помощи дегидраз, а затем вновь окисляется, отдавая водород молекулярному кислороду. При этом образуется перекись водорода. Русский ученый В. И. Палладин впервые поднял вопрос

о ферментах, участвующих в активации водорода, и о их роли в процессах дыхания.

Итак, простейший процесс аэробного дыхания представляется в следующем виде. Молекулярный кислород, потребляемый в процессе дыхания, используется в основном для связывания водорода, образующегося при окислении субстрата. Водород от субстрата передается к кислороду через ряд промежуточных реакций, проходящих последовательно с участием ферментов и переносчиков. Определенное представление о характере процесса дыхания дает так называемый дыхательный коэффициент. Под этим понимают отношение объема выделившегося углекислого газа к объему кислорода, поглощенного в процессе дыхания ($\text{CO}_2 : \text{O}_2$).

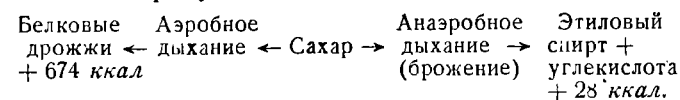
В реакции окисления углеводов: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
дыхательный коэффициент $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2} = 1$.

Если в процессе дыхания окисляются органические вещества с относительно более высоким содержанием кислорода, чем в углеводах, например органические кислоты — щавелевая, винная и их соли, то дыхательный коэффициент будет значительно больше 1. Он также будет больше 1 в том случае, когда часть кислорода, используемого для дыхания микробов, берется из углеводов; или же при дыхании тех дрожжей, у которых одновременно с аэробным дыханием происходит спиртовое брожение. Если же наряду с аэробным дыханием протекают другие процессы, при которых используется добавочный кислород, то дыхательный коэффициент будет меньше 1. Он будет меньше 1 и тогда, когда в процессе дыхания окисляются вещества с относительно небольшим содержанием кислорода, например белки, углеводороды и др. Следовательно, зная значение дыхательного коэффициента, можно определить, какие вещества окисляются в процессе дыхания.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать вывод, что необходимую энергию микроорганизмы получают или в процессе дыхания, заключающегося в использовании кислорода и в полном превращении органических соединений в углекислоту и воду, или в результате брожения, которое происходит без участия кислорода и заканчивается получением продуктов неполного окисления. В. И. Палладин считал, что между дыханием и брожением, которое он считал анаэробным дыханием, нет принципиальной разницы.

Способность дрожжей к жизнедеятельности в аэробных и анаэробных условиях используется в производстве. Дрожжи хорошо размножаются при достаточном количестве кислорода. Следовательно, при выращивании дрожжеподобных грибов для накопления дрожжевой массы необходимо создавать условия для аэробного дыхания их. В этом случае выделяется максимальное количество энергии, равное 674 ккал. Для получения больших

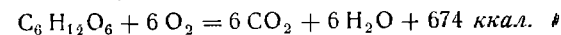
количеств спирта процесс брожения необходимо вести в анаэробных условиях, без свободного кислорода. В этом случае дрожжи размножаются незначительно, и выделяется только 28 ккал энергии. Таким образом, в результате разных типов дыхания — аэробного и анаэробного — из сахара можно получить различные продукты.



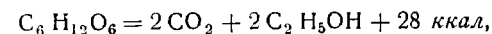
Закон взаимосвязи между дыханием и брожением носит название Пастеровского эффекта. Он показывает влияние кислорода воздуха на процесс брожения, или под ним подразумевают подавление брожения дыханием, т. е. перемену типа дыхания с анаэробного на аэробный. Пользуясь этим законом, можно регулировать дрожжевое и спиртовое производства.

Энергетический эффект различных типов дыхания

При аэробном дыхании, т. е. при полном превращении окисляемых веществ в углекислоту и воду, вся связанная энергия освобождается. Например, при использовании дрожжами глюкозы одна ее грамм-молекула, т. е. 180 г, выделяет 674 ккал тепла:



При анаэробном дыхании происходит неполное окисление органических веществ и грамм-молекула глюкозы выделяет только 28 ккал тепла:



так как этиловый спирт сохраняет значительную часть энергии в связанном виде и его можно использовать в качестве энергетического материала для других микроорганизмов. Следовательно, при дыхании выделяется значительно больше энергии, чем при брожении, и дыхание благоприятнее для снабжения клетки энергией, так как в этом случае молекула сахара расщепляется более глубоко. При брожении же для получения определенного количества энергии приходится расходовать значительно больше исходного материала (например, сахара). Следовательно, процессы брожения с энергетической точки зрения являются менее экономными, чем процессы дыхания.

Каким же образом микроорганизмы выработали такой энергетически невыгодный процесс. Почему дрожжам, например, выгодно для получения энергии расходовать большое количество питательных веществ. Прежде всего потому, что кислород, необходимый для окисления органических веществ при аэробном дыхании, не так широко распространен в природе. Его нет на дне водоемов со стоячими водами, где имеется наибольшее количество органических веществ. В таких условиях могут жить

микроорганизмы, которые получают необходимую для их жизнедеятельности энергию только анаэробным путем, т. е. в результате различных брожений. И во-вторых, хотя при брожении для получения энергии и расходуется большое количество исходного материала, но создаются условия, в которых не развиваются другие микробы, конкурирующие с микроорганизмами, вызывающими брожение. Например, продукт жизнедеятельности дрожжей — этиловый спирт является губительным для многих бактерий и плесеней; продукт жизнедеятельности молочнокислых бактерий — молочная кислота оказывает вредное действие на многие бактерии и другие микроорганизмы. Таким образом, анаэробное дыхание для многих микроорганизмов является целесообразным и оправданным жизненным процессом.

В процессе жизнедеятельности некоторые микроорганизмы выделяют тепловую или световую энергию. Выделять в окружающую среду то или иное количество тепла способны почти все микроорганизмы. Тепло выделяется в результате неполного использования микроорганизмами энергии окисления органических веществ, полученной в результате дыхания. Путем калориметрического анализа установлено, что для своей жизнедеятельности микроорганизмы обычно используют около 50% от общего количества выделяющейся при дыхании энергии, а многие — не более 10—25%. В результате выделения микробами тепла во внешнюю среду самонагреваются некоторые органические материалы — сено, торф, навоз. При этом создаются условия для развития термофильных микроорганизмов, развивающихся при повышенных температурах.

Некоторые микроорганизмы выделяют часть энергии во внешнюю среду в виде света. Они принадлежат к группе аэробных бактерий. Свечение у них всегда связано с присутствием свободного кислорода, который интенсивно окисляет особые фотогенные вещества, находящиеся в теле бактерий. Возможно, в свечении бактерий участвуют и особые ферменты. Чаще всего светящиеся микробы встречаются в морской воде. Очевидно, для их жизнедеятельности необходимы соли, в частности NaCl. Цвет и интенсивность свечения могут быть различны в зависимости от количества кислорода. Чем его больше, тем ярче свечение.

Спиртовое брожение

У микроорганизмов в процессе обмена веществ возникают разнообразные биохимические реакции, продукты которых часто используются в народном хозяйстве. Из всех биохимических процессов, связанных с жизнедеятельностью микроорганизмов, наиболее широко применяется спиртовое брожение. Название процесса — брожение произошло от латинского слова *fermentatio*, что означает кипение (бродящие жидкости сильно перемещаются вследствие выделяющейся углекислоты). Совершенно не

зная дрожжей и сущности спиртового брожения, люди с древних времен занимались приготовлением опьяняющих напитков.

Работы Пастера внесли ясность в вопросы различных брожений. Он впервые в 1857 г. установил, что в процессах брожения принимают участие микроорганизмы, что брожение — это биологический процесс, связанный с жизнедеятельностью микробов, а не химический, как считали Ю. Либих и другие исследователи. Пастер показал, что молочнокислое брожение вызывается бактериями, а спиртовое — дрожжами. Он доказал, что спиртовое брожение может происходить и в среде, не содержащей белков, а только соли аммония и сахар. По его мнению, превращение сахара в спирт и углекислоту происходит в результате анаэробного дыхания дрожжей. Спиртовое брожение является физиологическим процессом, тесно связанным с жизнью дрожжевых клеток. Он установил также (1875 г.), что маслянокислое брожение, вызываемое соответствующими бактериями, происходит в отсутствии кислорода. Следовательно, жизнь возможна и без кислорода.

В 1858 г. М. Траубе высказал предположение, что в дрожжах образуются ферменты, под действием которых и происходит процесс брожения. Но все попытки выделить из дрожжей бесцветный сок, содержащий ферменты и способный сбраживать сахар на спирт и углекислоту, долгое время были безрезультатны. Только М. М. Манассеина в 1871 г. впервые экспериментально установила, что спиртовое брожение может протекать под действием клеточного сока без участия живых дрожжей. Клеточный из-дрожжевой сок она получила путем растирания дрожжей с измельченным горным хрусталем. Свои исследования она опубликовала в работе «К учению об алкогольном брожении». В 1897 г. немецкий ученый Э. Бухнер проводил спиртовое брожение при помощи клеточного сока, полученного им из растертых дрожжей путем прессования под большим давлением (до 500 атм). Таким образом было доказано, что процесс брожения вызывается собственно дрожжевыми клетками, а ферментами, содержащимися в них. Из дрожжей был получен также препарат зимин, представляющий собой убитые ацетоном или смесью спирта и эфира клетки. При помощи этого препарата при наличии активного фермента зимазы было осуществлено спиртовое брожение.

В то время считали, что существуют ферменты двух видов: одни представляют собой живые микроорганизмы, получившие название организованных ферментов; другие же являются веществами, которые вырабатываются микроорганизмами, их выделяют из клеток различными методами, и для своего действия не нуждаются в живой клетке. Они были названы Пастером неорганизованными ферментами. Позже они получили название энзимы (по-гречески «энзиме» означает «в дрожжах»). После открытия дрожжевого сока это деление утратило свой смысл. Наиболее совершенный метод получения клеточного сока

дрожжей предложил русский биохимик А. Н. Лебедев в 1911 г. Дрожжи, подсушенные в термостате при 25—30°, обрабатывают водой в течение 2 часов при температуре 35° и затем отфильтровывают. Этот дрожжевой сок получил название мацерационный сок Лебедева (мацерация — обозначает размачивание, выщелачивание или экстрагирование). Этот сок широко применяется исследователями всего мира для изучения химизма спиртового брожения. В дрожжевом соке были найдены различные ферменты, в частности фермент, вызывающий брожение сахарного раствора с образованием спирта и выделением углекислоты и получивший название зимазы (по-гречески *zyme* — дрожжи). Дальнейшие исследования показали, что зимаза является комплексом ферментов, принимающих участие в спиртовом брожении. Было также обнаружено, что после диализа зимаза инактивируется, причем ее активность может быть восстановлена добавлением диализата, т. е. веществ, удаляемых при диализе. Эти каталитические вещества, в отсутствие которых спиртовое брожение прекращается, были названы коферментами. Для брожения необходимы как ферменты, так и коферменты. Процесс брожения, вызываемый клеточным соком, оказался аналогичен брожению, вызванному живыми дрожжевыми клетками. В настоящее время считается, что дрожжи и другие микроорганизмы действуют на субстраты посредством своих ферментов, которые путем приведенных на стр. 520 специальных методов могут быть отделены от выработавших их микробных клеток.

Многие исследователи работали над вопросами спиртового брожения. Л. А. Иванов впервые установил в 1903 г. участие фосфорной кислоты в процессах брожения и показал, что стимулирующее действие фосфата сводится к тому, что образуется промежуточное соединение фосфорной кислоты (фосфорные эфиры), способное к дальнейшим превращениям. Этот процесс, получивший название фосфорилирования, является промежуточной стадией брожения. Кроме того, в присутствии неорганических соединений фосфора скорость брожения быстро возрастает. В дальнейшем было установлено, что независимо от того, какой гексозный сахар был взят для брожения, в результате фосфорилирования образуется дифосфат фруктозы. Роль фосфора в этих процессах изучали также английские ученые А. Гарден и Т. Юнг (1905). Они разработали схему спиртового брожения, включающую образование фосфорных эфиров. А. И. Лебедев (1881—1938) открыл многие основные этапы спиртового брожения, используя дрожжевой сок, полученный по его методу. Для разделения смеси ферментов А. И. Лебедев применял ультрафильтрацию через желатиновые фильтры. Он совершенно верно определил роль кофермента как передатчика водорода при процессах брожения. В настоящее время установлено, что коферменты состоят из комплекса различных веществ. В результате своих исследований А. И. Лебедев выработал схему брожения, которая является наи-

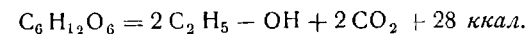
более близкой к установленному теперь химизму брожения. С. П. Костычев (1877—1931) установил единство и общие черты в спиртовом, молочнокислом и маслянокислом брожениях, а также открыл уксусный альдегид как промежуточный продукт спиртового брожения, восстанавливающийся в этиловый спирт.

Промежуточные продукты брожения и ферменты были выделены и исследованы по следующей методике: бесклеточное брожение осуществляли при помощи ферментного сока и, применяя специфические яды, останавливали на определенных стадиях; яды парализовали действие отдельных ферментов, оставляя нетронутыми другие. Из комплекса зимазы выделяли и исследовали коферменты. Добавление ядов (бисульфит натрия, фтористый натрий и соли монойодуксусной кислоты) привело к накоплению продуктов промежуточного обмена, которые были изолированы и идентифицированы. Был применен также принцип улавливания, т. е. химическое связывание промежуточных продуктов брожения. Наконец, для наиболее тонкого изучения деталей химизма использовали изотопы (радиоактивный фосфор с атомным весом 32), позволяющие распознавать их в составе новообразующихся соединений.

Таким образом, различные исследователи создали схемы химизма спиртового брожения. Многие из этих схем оказались не совсем верными, от некоторых в настоящее время отказались.

Большой вклад в изучение действия ферментов и их природы внесли А. Н. Бах (1857—1946) и В. И. Палладин (1859—1922) и другие исследователи. Итак, в настоящее время выяснена природа и химизм различных брожений и, в частности, спиртового брожения.

Спиртовым брожением называется процесс превращения сахара, содержащегося в бродящей жидкости, под действием микроорганизмов в спирт и углекислый газ. При этом проходит следующая реакция:



Возбудителями спиртового брожения являются различные виды специально культивируемых дрожжевых микроорганизмов. Кроме дрожжей, спиртовое брожение могут вызывать некоторые виды дрожжеподобных грибов, плесневых грибов и бактерий. Из плесневых грибов наибольшей спиртообразующей способностью обладают мукоровые грибы. К ним относятся: 1) амилотицы (*Amylomycetes*), или крахмальные грибки, называемые так благодаря их способности осахаривать крахмал; эти грибки образуют фермент амилазу, которая превращает крахмал, например риса, кукурузы, в декстрины и мальтозу, а имеющийся в этом муковом грибе фермент мальтаза расщепляет их в глюкозу; последняя сбраживается мукомом или частично дрожжами в спирт и углекислоту благодаря наличию в них зимазы. Эти процессы проходят лучше при некотором доступе воздуха.

микроорганизмы, которые получают необходимую для их жизнедеятельности энергию только анаэробным путем, т. е. в результате различных брожений. И во-вторых, хотя при брожении для получения энергии и расходуется большое количество исходного материала, но создаются условия, в которых не развиваются другие микробы, конкурирующие с микроорганизмами, вызывающими брожение. Например, продукт жизнедеятельности дрожжей — этиловый спирт является губительным для многих бактерий и плесеней; продукт жизнедеятельности молочнокислых бактерий — молочная кислота оказывает вредное действие на многие бактерии и другие микроорганизмы. Таким образом, анаэробное дыхание для многих микроорганизмов является целесообразным и оправданным жизненным процессом.

В процессе жизнедеятельности некоторые микроорганизмы выделяют тепловую или световую энергию. Выделять в окружающую среду то или иное количество тепла способны почти все микроорганизмы. Тепло выделяется в результате неполного использования микроорганизмами энергии окисления органических веществ, полученной в результате дыхания. Путем калориметрического анализа установлено, что для своей жизнедеятельности микроорганизмы обычно используют около 50% от общего количества выделяющейся при дыхании энергии, а многие — не более 10—25%. В результате выделения микробами тепла во внешнюю среду саморазогреваются некоторые органические материалы — сено, торф, навоз. При этом создаются условия для развития термофильных микроорганизмов, развивающихся при повышенных температурах.

Некоторые микроорганизмы выделяют часть энергии во внешнюю среду в виде света. Они принадлежат к группе аэробных бактерий. Свечение у них всегда связано с присутствием свободного кислорода, который интенсивно окисляет особые фотогенные вещества, находящиеся в теле бактерий. Возможно, в свечении бактерий участвуют и особые ферменты. Чаще всего светящиеся микробы встречаются в морской воде. Очевидно, для их жизнедеятельности необходимы соли, в частности NaCl. Цвет и интенсивность свечения могут быть различны в зависимости от количества кислорода. Чем его больше, тем ярче свечение.

Спиртовое брожение

У микроорганизмов в процессе обмена веществ возникают разнообразные биохимические реакции, продукты которых часто используются в народном хозяйстве. Из всех биохимических процессов, связанных с жизнедеятельностью микроорганизмов, наиболее широко применяется спиртовое брожение. Название процесса — брожение произошло от латинского слова *fermentatio*, что означает кипение (бродящие жидкости сильно перемещаются вследствие выделяющейся углекислоты). Совершенно не

зная дрожжей и сущности спиртового брожения, люди с древних времен занимались приготовлением опьяняющих напитков.

Работы Пастера внесли ясность в вопросы различных брожений. Он впервые в 1857 г. установил, что в процессах брожения принимают участие микроорганизмы, что брожение — это биохимические процессы, связанные с жизнедеятельностью микробов, а не химические, как считали Ю. Либих и другие исследователи. Пастер показал, что молочнокислое брожение вызывается бактериями, а спиртовое — дрожжами. Он доказал, что спиртовое брожение может происходить и в среде, не содержащей белков, а только соли аммония и сахар. По его мнению, превращение сахара в спирт и углекислоту происходит в результате анаэробного дыхания дрожжей. Спиртовое брожение является физиологическим процессом, тесно связанным с жизнью дрожжевых клеток. Он установил также (1875 г.), что маслянокислое брожение, вызываемое соответствующими бактериями, происходит в отсутствии кислорода. Следовательно, жизнь возможна и без кислорода.

В 1858 г. М. Траубе высказал предположение, что в дрожжах образуются ферменты, под действием которых и происходит процесс брожения. Но все попытки выделить из дрожжей бесклеточный сок, содержащий ферменты и способный сбраживать сахар на спирт и углекислоту, долгое время были безрезультатны. Только М. М. Манассеина в 1871 г. впервые экспериментально установила, что спиртовое брожение может протекать под действием клеточного сока без участия живых дрожжей. Клеточный дрожжевой сок она получила путем растирания дрожжей с измельченным горным хрусталем. Свои исследования она опубликовала в работе «К учению об алкогольном брожении». В 1897 г. немецкий ученый Э. Бухнер проводил спиртовое брожение при помощи клеточного сока, полученного им из растертых дрожжей путем прессования под большим давлением (до 500 атм). Таким образом было доказано, что процесс брожения вызывается не собственно дрожжевыми клетками, а ферментами, содержащимися в них. Из дрожжей был получен также препарат зимин, представляющий собой убитые ацетоном или смесью спирта и эфира клетки. При помощи этого препарата при наличии активного фермента зимазы было осуществлено спиртовое брожение.

В то время считали, что существуют ферменты двух видов: одни представляют собой живые микроорганизмы, получившие название организованных ферментов; другие же являются веществами, которые вырабатываются микроорганизмами, их извлекают из клеток различными методами, и для своего действия они не нуждаются в живой клетке. Они были названы Пастером неорганизованными ферментами. Позже они получили название энзимы (по-гречески «энзиме» означает «в дрожжах»). После открытия дрожжевого сока это деление утратило свой смысл. Наиболее совершенный метод получения клеточного сока из

В бродящей жидкости образуется до 5—6% спирта; крахмальные грибки распространены в различных странах Азии и на островах, где их используют для получения спиртных напитков; 2) яванский мукор (*Mucor javanicus*) также вызывает спиртовое брожение и по своему действию сходен с амилоницетами. Другие мукоровые грибки образуют меньшее количество этилового спирта, достигающее 2—2,5%. Например, в результате действия грибка *Mucor gasososus* образуется 2,5% спирта. В отличие от многих мукоровых грибов он образует, кроме других ферментов, сахаразу и поэтому обладает способностью сбраживать жидкости, содержащие сахарозу. Различные ферменты — амилазу, сахаразу, инулазу, мелибиазу и зимазу содержит также мукор *Rhizopus japonicus*, относящийся к роду ризопов. Эти грибки могут расщеплять крахмал, инулин, сахарозу и вызывать спиртовое брожение. Некоторые мукоровые грибы применяются в производстве для получения спиртных напитков, но большинство из них являются вредителями процесса брожения.

Из других грибов способны вызывать спиртовое брожение некоторые виды монилии, но в отличие от мукоровых грибов брожение, вызываемое этими грибами, не зависит от присутствия кислорода. Недостатком брожений, вызываемых плесневыми грибами, является то, что они для своего развития используют большое количество углеводов и на поверхности жидкости образуют воздушный мицелий.

Спиртовое брожение могут вызывать также и некоторые бактерии, но, кроме этилового спирта, в отбродившей жидкости появляется молочная кислота и ряд других побочных продуктов. Например, бактерия *Tetrobacterium mobile* сбраживает сусло, содержащее фруктозу, глюкозу, сахарозу, образуя при этом около 45—46% этилового спирта (от потребленного сахара), 45—45,5% углекислоты и 6—7% молочной кислоты. Таким образом, некоторые плесневые грибы и бактерии можно использовать для приготовления слабоалкогольных напитков.

Основными микроорганизмами, вызывающими спиртовое брожение, являются дрожжи. Они находят наиболее широкое применение в народном хозяйстве.

Классификация и систематика дрожжей. В основу систематики дрожжей положены различия в способах размножения, спорообразования, в местах их обитания, в приспособлении к условиям существования и физиологические признаки. В настоящее время существуют: 1) система дрожжей Гийермона, охватывающая все дрожжи, и 2) система дрожжей В. И. Кудрявцева, включающая только настоящие, т. е. спорообразующие дрожжи.

По Гийермону, дрожжи делятся на два семейства: 1) семейство сахаромикетов (*Saccharomycetaceae*), или настоящих дрожжей, к которому относятся все одноклеточные дрожжевые грибки, образующие споры, и 2) семейство несакхаромикетов (*Non Saccharomycetaceae*), объединяющее так называемые ложные дрож-

жи, или дрожжеподобные грибки, размножающиеся почкованием, но не образующие спор. На основании различных признаков семейства делятся на подсемейства, роды, виды.

В. И. Кудрявцев составил естественную систематику дрожжей, отображающую генеалогическую историю их происхождения, т. е. исторически сложившиеся взаимные связи организмов с условиями жизни и организмов между собой. В. И. Кудрявцев распределяет дрожжи на систематические группы в зависимости от степени общности их специфической приспособленности к условиям жизни, к месту обитания.

В класс грибов входит порядок одноклеточных немикелиальных дрожжевых организмов, носящий название *Unicellomycetales*. В определенных условиях обитания дрожжи представляют собой единичную, неразветвленную и окруженную оболочкой клетку. С микелиальными грибами их связывает общий источник питания — безазотистые соединения углерода. В зависимости от способа вегетативного размножения, являющегося морфологическим выражением определенной приспособленности дрожжей, они делятся на три семейства: 1) *Saccharomycetaceae*, к которому относятся все почкующиеся дрожжи; 2) *Shizosaccharomycetaceae* — объединяет дрожжи, размножающиеся делением; 3) *Saccharomycodaceae*; к этому семейству относятся дрожжи, у которых вегетативное размножение начинается с образования почек, а заканчивается отделением почек при помощи перегородок, т. е. делением.

Семейства делятся на роды в зависимости от способа образования и прорастания спор, их формы, причем эти признаки также связаны с приспособлениями дрожжей. Например, дрожжи рода *Saccharomycetes*, имеющие шаровидные или овальные споры, характеризуются определенным углеводным обменом — активно сбраживают сахар на спирт.

Роды распадаются на многочисленные виды, приспособившиеся к тем или иным условиям жизни в природе и в хозяйстве человека и поэтому обладающие определенными структурными и физиологическими признаками. Дрожжи рода *Saccharomycetes* включают 18 видов, например вид *Saccharomycetes vini*, существующий в условиях бродильных производств. Различные формы существования вида, имеющие какие-либо дополнительные приспособления и отличия, являются его разновидностями (культуры, штаммы дрожжей).

По мнению В. И. Кудрявцева, дрожжевые организмы, не образующие споры, но имеющие другие общие свойства с почкующимися спорообразующими дрожжами, должны быть отнесены к общему классу грибов *Fungi*, порядку *Unicellomycetales* и семейству *Saccharomycetaceae*, так как способностью к спорообразованию не обладал их общий предковый вид. Это свойство возникло у некоторых из дрожжевых организмов в процессе эволюции и приспособления к неблагоприятным условиям существова-

ния. Другие же организмы, не образующие споры, выработали иные средства защиты. Эта систематика дрожжей является наиболее правильной.

Для определения принадлежности дрожжей к тому или иному виду используют методы, изложенные на стр. 499. Основным методом является выращивание их на разных специальных средах. Например, чистые культуры дрожжей выращивают: 1) на дрожжевой воде с двухпроцентными растворами различных сахаров — глюкозой, галактозой, сахарозой, лактозой и др.; 2) на синтетических средах с различными источниками азотистого питания — пептоном, сернокислым аммонием, нитратами; 3) на других твердых средах.

На основании определения характера роста, величины и формы дрожжевых клеток, отдельных колоний и штриха определяют вид дрожжей. Учитывается также спиртообразующая способность и активность накопления биомассы у дрожжеподобных грибов.

Дрожжи можно применять только тогда, когда их свойства соответствуют требованиям того или иного производства. Кроме того, среди дрожжей имеются и такие, которые вызывают явления, отрицательно влияющие на данное производство.

Типы дрожжей

Все дрожжи делятся на культурные и дикие. Культурные дрожжи делятся на типы. В зависимости от характера брожения их можно разделить на верхневые и низовые, или верхнебродящие и нижнебродящие. Верхневые дрожжи при брожении находятся в верхних слоях жидкости и переходят в пену, поэтому жидкость становится мутной. Они не дают плотного осадка на дне чана. Оптимальной температурой их развития является 33—34°. К верхневым относятся дрожжи для получения гидролизного и пищевого спирта из различных видов сырья и хлебопекарские дрожжи. Низовые дрожжи быстро оседают на дно, плотным слоем. Жидкость при этом остается прозрачной. Оптимальной температурой для них является 25—26°. К низовым относятся дрожжи, применяемые для получения вина и пива. Существенное отличие верхневых дрожжей от низовых в том, что клетки верхневых дрожжей беднее белками, легче, чем клетки низовых дрожжей, причем протоплазма последних очень зерниста. Кроме того, низовые дрожжи способны полностью сбраживать рафинозу в отличие от верхневых, которые ее не расщепляют, за исключением нескольких видов, сбраживающих рафинозу частично.

В зависимости от способности собираться в комки, склеиваться в хлопья или оставаться почти одиночными дрожжи делят еще на два типа: хлопьевидные и пылевидные. Оболочки клеток хлопьевидных дрожжей ослизняются, вследствие чего клетки легко склеиваются и образуют хлопья, быстро оседающие на дно. Слизистое вещество дрожжевой клетки состоит из белков, фос-

фата кальция и кремневой кислоты, которые образуются в процессе синтеза клетки. Поэтому способность дрожжей склеиваться зависит от состава питательной среды и от количества и свойств белковых веществ среды. Хлопьевидные дрожжи содержат большое количество белков, богаты зимазой и бедны ферментами, расщепляющими белки, например триптазой. Электрический заряд клетки также влияет на образование хлопьев. Электрически нейтральные дрожжи выпадают в осадок в виде хлопьев. Дрожжи могут оседать вместе с коллоидными белками среды, если они имеют противоположные электрические заряды. В этом случае происходит их взаимное притяжение. Образование хлопьев свойственно пивным и многим винным дрожжам.

Оболочка клеток пылевидных дрожжей не ослизняется, поэтому их клетки одиночны, бражка представляет собой равномерную взвесь, в конце брожения дрожжи оседают медленно. Пылевидные дрожжи бедны белками и зимазой, но содержат много триптазы, растворяющей слизистые вещества, склеивающие дрожжевые клетки. Спиртовые дрожжи являются пылевидными. Способность дрожжей образовывать хлопья изменчива и зависит от физиологического состояния их клетки и от условий культивирования. Например, среды, богатые белками, и повышенные температуры способствуют образованию хлопьевидных дрожжей; эти дрожжи образуются в жидкости, которая не продувается кислородом воздуха. Наоборот, при доступе воздуха образуется большое количество пылевидных дрожжей.

В различных производствах применяются многочисленные расы дрожжей. Расовой особенностью тех или иных дрожжевых культур считаются признаки, ценные и полезные в том или ином производстве. Спиртообразующие расы дрожжей должны обладать следующими свойствами: 1) быстро накапливать максимальное количество спирта, используя при этом все сбраживаемые сахара, находящиеся в среде; 2) сбраживать сахара в возможно короткий промежуток времени; 3) быть стойкими к своим продуктам обмена и различным неблагоприятным условиям внешней среды, например повышенной кислотности сусла, более высокой температуре или наличию в среде ядовитых веществ (фурфурол); 4) быть устойчивыми к различной посторонней микрофлоре.

Глава 33

ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ В ГИДРОЛИЗНОМ И СУЛЬФИТНОМ СУСЛЕ

Характеристика гидролизатов и сульфитных щелоков как питательной среды

Гидролизаты, получаемые в результате гидролиза древесных и сельскохозяйственных отходов, а также сульфитные щелока являются средой, неблагоприятной и недостаточно полноценной

для жизнедеятельности микроорганизмов. Наиболее ценными веществами гидролизатов и сульфитных щелоков являются моносахариды, состоящие из гексоз с общей формулой $C_6H_{12}O_6$, и пентоз, имеющих формулу $C_5H_{10}O_5$.

В гидролизатах, полученных при гидролизе разбавленными кислотами, содержится в среднем 2,0—3,1% гексоз и 0,6—1,0% пентоз. Сбраживаемыми на спирт сахарами являются гексозы, в состав которых входит глюкоза, манноза, галактоза и иногда фруктоза. Труднее других сахаров сбраживается галактоза. В состав несбраживаемых на спирт пентоз входят ксилоза и арабиноза. В небольшом количестве в гидролизатах встречаются метилпентозы, а также частично гидролизованные полисахариды (декстрины). Наряду с сахарами в гидролизатах содержится ряд веществ, отрицательно влияющих на жизнедеятельность микроорганизмов. К ним относятся: а) серная кислота (0,5—0,8%), являющаяся катализатором при гидролизе; б) органические — уксусная, муравьиная, леволиновая, пропионовая, уроновые, смоляные и высшие жирные кислоты (0,3—0,4%). Благодаря наличию этих кислот активная кислотность гидролизата колеблется в пределах $pH=1,0-2,5$; в) продукты разложения сахаров и побочные продукты гидролиза: фурфурол (0,03—0,06%); оксиметилфурфурол (0,12—0,16%), метиловый спирт (0,02—0,03%); формальдегид, ацетон, терпены (0,05—0,06%); г) коллоидные вещества — лигнинные и гуминовые; находясь в гидролизатах в виде тонкодисперсных коллоидных веществ, они могут адсорбироваться на поверхности дрожжевой клетки, уменьшая ее активную поверхность и тормозя процесс ее обмена. В состав гидролизатов входят также минеральные вещества. Все эти вещества находятся в водном растворе.

Гидролизаты, полученные в результате гидролиза лиственной древесины и сельскохозяйственных отходов, имеют несколько иной состав. В них содержится больше пентоз (4—6%), фурфуrola (0,1—0,2%), уроновых кислот и меньше гексоз, а также нет терпенов. Сельскохозяйственные гидролизаты содержат больше минеральных и азотистых веществ.

Температура гидролизатов после испарителей колеблется в пределах 90—98°.

В отличие от растительных гидролизатов сульфитный щелок имеет более сложный состав. В нем содержится меньше, чем в гидролизате, моносахаридов (1,8—3,1%, в зависимости от жесткости сульфитной варки). Из них гексозы составляют 1,1—2,2%, а пентозы 0,7—0,9%. В сульфитном щелоке содержится ряд кислот, некоторые из них являются летучими: уксусная (0,25—0,40%), муравьиная (0,04—0,08%), свободная сернистая (0,06—0,20%). К летучим соединениям относятся также метиловый спирт (0,02—0,06%), фурфурол (0,03—0,06%), формальдегид (0,02—0,05%); общее количество летучих веществ в сульфитном щелоке составляет 0,4—0,9%.

В состав сульфитного щелока входят также и нелетучие вещества. К ним относятся лигносульфоновые кислоты (3,5—5,5%), продукты разложения и окисления сахаров: метилглиоксаль (0,05—0,07%), глицериновый альдегид, альдоновые кислоты и другие. Кроме перечисленных соединений, в сульфитном щелоке имеются минеральные соли сернистой, серной и других кислот, например бисульфит кальция в количестве 0,3—0,8%, моносульфит — 0,02—0,07%. Часть сахаров щелока вступает в связь с сернистой кислотой, или бисульфитом, образуя альдегидбисульфитные соединения, не сбраживаемые дрожжами. Тормозящее действие бисульфитных соединений на процесс брожения объясняется тем, что уксусный альдегид, образующийся в процессе спиртового брожения как промежуточный продукт, не превращается в дальнейшем в этиловый спирт, а дает с бисульфитом очень стойкое соединение, которое дрожжи не могут превратить в спирт. Если концентрация альдегидбисульфитных соединений в щелоке достигает 0,8%, то брожение практически прекращается. Кроме того, бисульфит и сернистая кислота угнетающе действуют на дрожжи, снижая их спиртообразующую способность.

Таким образом, вредные примеси гидролизатов и сульфитных щелоков так или иначе нарушают нормальные физиологические функции дрожжей и тем самым замедляют брожение. Кислотность щелоков жестких и мягких варок неодинакова; в первом случае pH достигает $1,9-2,5$; во втором $pH=2,5-3,5$. Температура щелока, отобранного из котла, равна 80—95°.

На основании сказанного можно сделать вывод, что гидролизаты и сульфитные щелока являются средами, мало пригодными для жизнедеятельности микроорганизмов по следующим причинам: 1) в этих средах в значительном количестве присутствуют различные вещества, угнетающие дрожжи (лигнинные и гуминовые коллоиды, формальдегид, муравьиная кислота, фурфурол и его гомологи, продукты расщепления смолистых веществ, сернистый ангидрид и др.); 2) отсутствуют витамины и витаминоподобные вещества; 3) отсутствуют легкоусваиваемые соединения азота и недостаточно фосфорных соединений.

Для того чтобы эти среды были более благоприятными и полноценными, чтобы дрожжи наиболее эффективно сбраживали древесный сахар на спирт, необходимо создать им оптимальные условия развития:

1. Удалить вредные для дрожжей примеси. Серную кислоту и большую часть органических кислот нейтрализуют и этим уничтожают их токсическое действие на дрожжи. Для осуществления нормального процесса брожения pH среды должен быть оптимальным и равным для древесных гидролизатов 4,2—4,5; для сульфитных щелоков — мягких 4,8—5,2 и жестких 4,9—5,5; для сбраживания гидролизатов, полученных из сельскохозяйственных отходов, pH суслу должен быть более низким (3,8—4,0),

чем для древесных сусел, так как они легко заражаются посторонними микроорганизмами. Кислотность питательной среды в значительной степени влияет на деятельность ферментов дрожжей и на состояние их клеток, состоящих в основном из коллоидных веществ.

Летучие ядовитые вещества (фурфурол, терпены, сернистый ангидрид и др.) в основном удаляются со сдувочными парами, или с парами самоиспарения гидролизата, при продувке сульфитного щелока паром или воздухом. Часть фурфурола восстанавливается дрожжами в фурфуриловый спирт. Альдегидбисульфитные соединения разрушаются при удалении сернистой кислоты нейтрализацией или продувкой щелока воздухом.

В гидролизных средах остаются незначительные количества указанных выше летучих веществ, которые практически не влияют на спиртообразование. Так, не влияет на процесс образования спирта фурфурол при концентрации 0,05%, уксусная кислота — 0,2%; SO_2 — 0,005% и бисульфит — 0,03%.

Часть коллоиднорастворенных веществ гидролизатов коагулирует при нейтрализации и во время охлаждения нейтрализата; часть их адсорбируется активированным углем или коагулирует при действии различных химических реагентов, а также вместе с загрязненными и взвешенными частицами отделяется при отстае и фильтрации. Соли тяжелых металлов в определенных концентрациях также тормозят брожение. Например, при концентрациях солей меди выше 0,004% брожение прекращается. Таким образом, несмотря на то, что в ходе технологического процесса большую часть вредных примесей гидролизных сред обезвреживают, некоторое количество их остается в сусле. Дрожжи постепенно привыкают к этим неблагоприятным питательным средам, изменяют свои свойства, вырабатывают новые ферменты и качества.

2. Для развития спиртообразующих дрожжей и для построения их ферментных систем в древесных и сульфитных суслах необходимо присутствие активаторов роста органической природы (витамины, витаминоподобные вещества), которые дрожжи самостоятельно синтезировать не могут. Источниками их являются экстракты солодовых ростков, дрожжевой автолизат, дрожжевая вода, причем, по данным М. Я. Калюжного, обработка ослабевших дрожжей дрожжевой водой способствует увеличению выходов спирта.

3. Поскольку в гидролизном и сульфитном сусле содержится недостаточное количество минеральных соединений азота и фосфора, его следует обогащать питательными солями — сульфатом аммония и суперфосфатом. Без добавления этих солей скорость сбраживания сахара снижается в 2—3 раза и увеличивается количество мертвых дрожжевых клеток.

Для стимулирования жизнедеятельности ослабленных дрожжей пользуются также методом фосфатной активации, т. е. обра-

батывают дрожжи суперфосфатной вытяжкой более высокой концентрации.

4. Брожение и размножение дрожжей зависит и от температуры среды. Оптимальная температура для этих процессов 30—33°. Более низкая температура замедляет скорость брожения и создает условия для развития посторонней инфекции. При замораживании дрожжи не погибают, только временно приостанавливаются их жизненные процессы, которые возобновляются вновь, если замерзшие дрожжи медленно оттаивать при 5—7°. При температуре сусла, равной 35—36°, скорость брожения повышается, но тормозится размножение, наступает угнетение

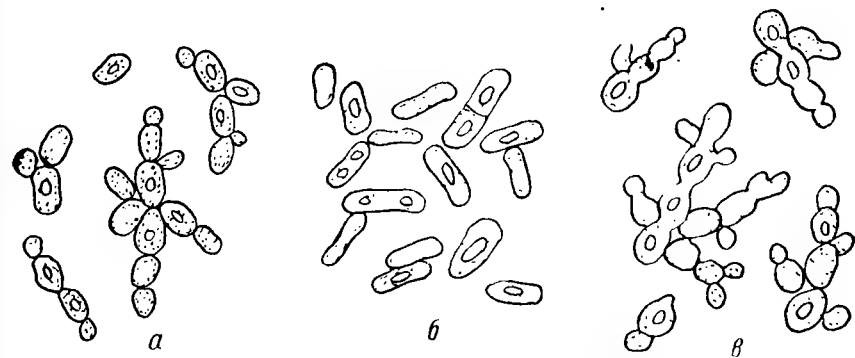


Рис. 137. Спиртообразующие гидролизные дрожжи:

а — *Saccharomyces cerevisiae*; б — *Schizosaccharomyces Pombe*; в — *Saccharomyces uvarum*

дрожжей и постепенное их отмирание. При более высоких температурах (45—55°) наступает автолиз дрожжей. Следовательно, гидролизаты и сульфитные щелоки необходимо охлаждать.

5. Для лучшего размножения, а также активации ослабленных дрожжей необходима аэрация питательной среды, так как построение веществ протоплазмы новых молодых клеток связано с затратой энергии, получаемой дрожжами в процессе дыхания. Поэтому небольшое количество воздуха подают, обычно в начале брожения. Процесс же спиртового брожения происходит в анаэробных условиях, и необходимую для жизнедеятельности энергию дрожжи получают в процессе брожения.

Таким образом, в результате соответствующей подготовки гидролизаты и сульфитные щелоки становятся благоприятной питательной средой для жизнедеятельности дрожжей, которые с полной эффективностью используют сахара этих сред и превращают их в ценные продукты.

Спиртообразующие дрожжи, применяемые в гидролизной промышленности, относятся к родам *Saccharomyces* и *Schizosaccharomyces* и в основном к видам *Saccharomyces cerevisiae*, *S. vini* var. *cartilagenosus*, *S. paradoxus*, *S. uvarum*, *Schizosaccharomyces Pombe* и др. (рис. 137). На большинстве гидролизных заводов

в настоящее время используют ветвистые дрожжи. На некоторых заводах преобладают пылевидные дрожжи (Бобруйский завод), а на нескольких — шизосахаромицеты.

В табл. 53 кратко дана биохимическая и физиологическая характеристика некоторых производственных дрожжей спиртового брожения, применяемых на гидролизных заводах (по данным Т. Н. Семушиной).

Таблица 53

Биохимическая и физиологическая характеристика дрожжей

Завод	Шифр культуры	Видовое название	Морфологические признаки	Сбраживаемые сахара	Выход спирта в л со 100 кг сброженного сахара
Ленинградский	Л-С-1	<i>Saccharomyces vini</i> var. <i>cartilaginosa</i>	Ветвистые	Глюкоза, галактоза, сахароза, мальтоза и $\frac{1}{3}$ рафинозы	—
Тавдинский	Т-С-1	<i>Saccharomyces paradoxus</i>	Ветвистые	Глюкоза, галактоза, сахароза, $\frac{1}{3}$ рафинозы	58,7
Ферганский	Ф-С-1	<i>Saccharomyces uvarum</i>	•	Глюкоза, галактоза, сахароза, мальтоза, рафиноза	58,1
Хакасский	ХАК-С-1	То же	•	То же	58,5
Лобвинский	ЛОБ-С-1	<i>Saccharomyces casei</i>	•	Глюкоза, галактоза, сахароза, $\frac{1}{3}$ рафинозы	55,6
Тавдинский	Т-С-2	То же	•	То же	58,0
Тавдинский	Т-С-3	<i>Saccharomyces cartilaginosa</i>	•	Глюкоза, галактоза, сахароза, мальтоза, $\frac{1}{3}$ рафинозы	—
Косьвинский	КОС-С-1	<i>Schizosaccharomyces</i> sp.	Одиночные, де-ляющиеся	Глюкоза, галактоза, сахароза, мальтоза, рафиноза, декстрины	59,0
Архангельский	А-С-1	То же	То же	То же	58,5

Данные, приведенные в таблице, получены при сбраживании синтетических сред заводскими культурами дрожжей. Выход спирта на производственных средах несколько ниже и колеблется в пределах 53—55,5 л со 100 кг сброженного сахара.

Наиболее активными расами гидролизных дрожжей, производящими энергичное брожение, в настоящее время являются следующие культуры сахароминцетов: ленинградская Л-С-1, тавдинская Т-С-1, ферганская Ф-С-1 и хакасская ХАК-С-1. Наиболее полно и активно сбраживают галактозу штаммы: ЛОБ-С-1; Т-С-2, Т-С-3, ХАК-С-1. В последние годы наиболее широко распространены шизосахаромицеты.

На некоторых гидролизных заводах (Канском, Косьвинском, Хорском и др.) были обнаружены и выделены шизосахаромицеты, полнее сбраживающие сахара и дающие на 7—9% больше спирта, чем сахароминцеты. Температура брожения их 35—36°, но они имеют и недостатки: нестойки при хранении и медленно размножаются; при специальных режимах шизосахаромицеты можно сохранять. Среди различных видов шизосахаромицетов наи-

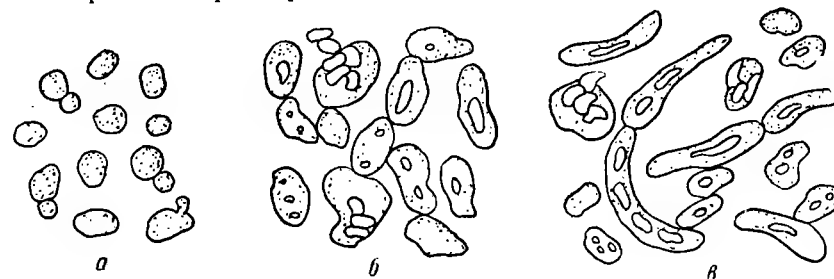


Рис. 138. Сорбирующиеся культуры дрожжей:

а—Приозерская-4 (род *Saccharomyces*) б—Неманская-2 (род *Zygofabospora*); в—Суханская-7 (род *Fabospora*)

более устойчивыми являются дрожжи *Schizosaccharomyces Pombe* штамм К-К (канская-копулирующая). Наибольший выход спирта дают шизосахаромицеты Косьвинского и Архангельского заводов (КОС-С-1 и А-С-1). Описанные расы выделены как наиболее эффективные и высокопродуктивные из микрофлоры гидролизных заводов. Культуры дрожжей, приспособленные к условиям данного производства, применяемые длительное время и дающие в этих условиях хороший выход необходимых продуктов, называются местными расами дрожжей.

На большинстве сульфитно-спиртовых заводов применяются культуры сорбирующихся дрожжей, т. е. прикрепленных к волокнам целлюлозы.

К сорбирующимся дрожжам (рис. 138) относятся представители различных родов и видов семейства сахароминцетов. В основном они представлены родами: *Saccharomyces*, *Fabospora* и *Zygofabospora*. Краткая биохимическая и физиологическая характеристика некоторых сорбирующихся дрожжей приведена в табл. 54 (по данным М. Я. Калужного).

Наиболее активными спиртообразующими дрожжами являются следующие местные культуры: П-4, Св-1, Б-7, Н-2, Св-20,

Биохимическая и физиологическая характеристика сорбирующихся дрожжей

Таблица 54

Завод	Шифр культуры	Видовое название	Морфологические признаки	Сбраживаемые сахара	Выход спирта в л на 100 кг общих РВ при сбраживании щелоков Приозерского завода
Приозерский	П-4	<i>Saccharomyces vini</i>	Зернистая	Глюкоза, сахароза, мальтоза, манноза, слабо галактоза	44,5
Светогорский	Св-1	То же	То же	То же	43,4
	Св-20	<i>Saccharomyces paradoxus</i>	Пылевидная	Глюкоза, манноза, сахароза, галактоза	43,0
Клайпедский	К-2	<i>Saccharomyces vini</i> var. <i>carthlaginosus</i>	Зернистая	Галактоза, глюкоза, сахароза, мальтоза	41,7
Балахнинский	Б-7	То же	То же	То же	42,4
Сухонский	СХ-7	<i>Fabospora fragilis</i>	Пылевидная	Глюкоза, манноза, сахароза, галактоза, лактоза	41,0
Неманский	Н-2	<i>Zygofabospora marxiana</i>	То же	То же	42,2

но последняя слабо сорбируется. Выход спирта в заводских условиях меньше, чем приведенный в таблице. Сорбирующиеся дрожжи К-2, Б-7, СХ-7, Н-2, Св-20 и др. наряду с другими сахарами хорошо сбраживают галактозу. Это так называемые галактозные дрожжи, содержащие фермент галактозиму.

При помощи так называемой проточной камеры, изобретенной М. Я. Калужным, было показано, что дрожжи, сорбированные на волокнах, размножаются в 2 раза быстрее, чем находящиеся в жидкости. Таким образом, на границе твердая фаза — жидкость процессы размножения дрожжей протекают более активно, чем в жидкой фазе.

На выход спирта или скорость его образования, а также на физиологическое состояние дрожжей большое влияние оказывает концентрация дрожжей в бражке. Она должна соответствовать количеству питательных веществ в бражке, которые обеспечили бы и прирост молодых клеток и стойкость зрелых. Лучшая концентрация — 15—20 г дрожжей в 1 л, это количество дрожжей быстро сбраживает сахар, обычно в течение 6—7 часов, и выход

спирта достигает 54 л со 100 кг сбраживаемых сахаров. Такая концентрация обеспечивает и необходимый прирост дрожжей, так как при высокой концентрации дрожжи медленно размножаются, постепенно отмирают, и брожение замедляется, а при малой — дрожжи так активно размножаются, что часть сахара используется на этот процесс, и, следовательно, выход спирта понижается.

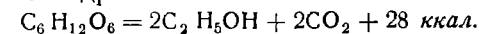
Концентрация и природа сахара также влияют на скорость брожения. На основании многих исследований можно сделать вывод, что при концентрации сбраживаемого сахара, равной 1,5—4%, древесное и сульфитное сусло сбраживается с максимальной скоростью. Если концентрация сахара упадет ниже 1%, скорость брожения быстро замедляется. Повышение концентрации сахара выше 15% отрицательно влияет на дрожжи, нарушая их обмен веществ, а высокая концентрация спирта парализует деятельность ферментов. Скорость брожения зависит также от природы сахаров. Наиболее быстро сбраживаются глюкоза и фруктоза, медленнее манноза и совсем медленно галактоза.

Для эффективной жизнедеятельности дрожжам необходимы питательные вещества. Вопросы питания микроорганизмов, в частности дрожжей, были рассмотрены в главе 30. Отметим только некоторые особенности питания гидролизных дрожжей. Углеродным питанием их являются шестиатомные сахара, входящие в состав гидролизатов и сульфитных щелоков: глюкоза, манноза, фруктоза и галактоза. Хуже усваиваются органические кислоты, например уксусная. В качестве азотистого питания дрожжи используют аммиачные соли (сульфатаммония); а ослабленные дрожжи — дрожжевой автолизат и дрожжевую воду, содержащие витамины и продукты распада белков дрожжевой клетки (аминокислоты и др.). Для дрожжей необходимо и минеральное питание, значение которого уже отмечалось. Фосфор вводят в среду в виде суперфосфата. Калий, натрий, кальций, магний, сера, хлор, бром и другие элементы переходят в раствор в виде солей из производственной воды и растительной ткани при ее гидролизе. Некоторые элементы: железо, медь, марганец, молибден, цинк, кобальт, хром, никель, теллур, необходимые для жизненных процессов дрожжей в небольших количествах, попадают в сусло в результате коррозии металлической аппаратуры.

Химизм спиртового брожения

В результате спиртового брожения молекула гексозы распадается на 2 молекулы этилового спирта и 2 молекулы углекислоты по уравнению, предложенному Гей-Люссаком.

В процессе брожения в результате распада углеводов освобождается некоторое количество энергии, необходимой для жизнедеятельности дрожжей:



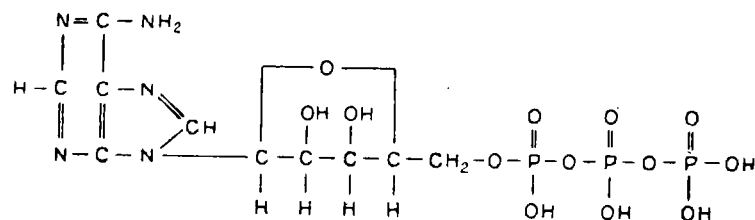
Но это уравнение показывает только конечный результат. В действительности процесс превращения сахара в спирт несравненно сложнее. Брожение представляет собой организованную цепь химических процессов, протекающих в несколько стадий, непрерывно следующих друг за другом. Как отмечалось ранее, вопросу изучения химизма спиртового брожения посвящены работы многих отечественных и зарубежных ученых.

Изучение процессов брожения, вызываемых живыми дрожжами, представляет значительные методические трудности. Поэтому установить химизм спиртового брожения возможно было только после открытия бесклеточного брожения. В этом случае стало возможно изучать процессы спиртового брожения независимо от всех других жизненных процессов — размножения, роста и разных химических превращений, сопровождающих брожение живых дрожжей. Многочисленные исследования процессов брожения ферментного дрожжевого сока показали, что в этом процессе принимают участие различные ферменты, в ходе брожения образуются различные промежуточные и побочные продукты. Большую роль в брожении играют соединения фосфорной кислоты.

В настоящее время в результате многих исследований получена такая схема химизма спиртового брожения, которую можно считать правильным отображением основных этапов процесса. По этой схеме брожение распадается на несколько ступеней.

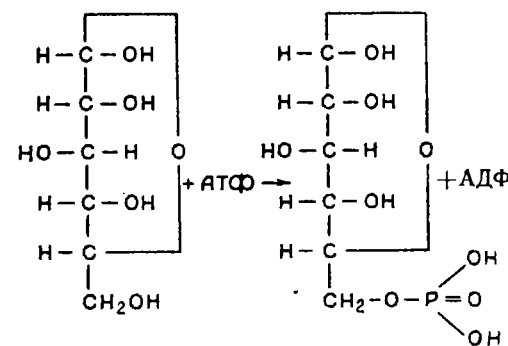
I ступень характеризуется образованием фосфорилированных сахаров. Процесс начинается с присоединения к гексозе (глюкоза, фруктоза, манноза) радикала фосфорной кислоты, в результате образуются эфиры фосфорной кислоты и гексозы. Реакция присоединения остатка фосфорной кислоты к гексозе носит название фосфорилирование.

Источником фосфорной кислоты является аденозинтрифосфорная кислота (АТФ), которая входит в состав козимазы. Она имеет следующий вид:



Аденозинтрифосфорная кислота

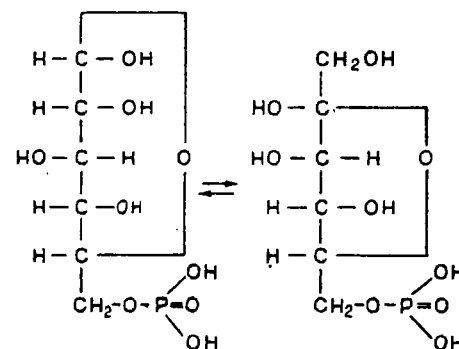
В результате присоединения к глюкозе остатка фосфорной кислоты образуется эфир 6-глюкозомонофосфат и аденозиндифосфорная кислота (АДФ).



α -глюкоза

6-глюкозомонофосфат

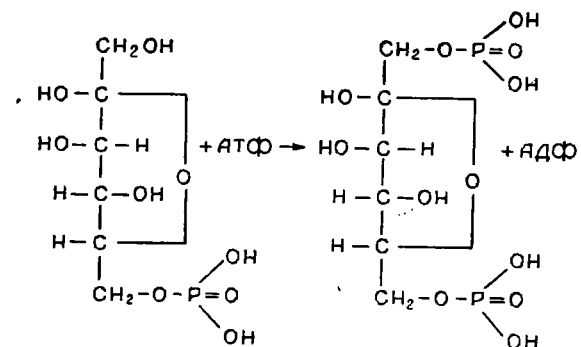
Этот процесс катализируется ферментом гексокиназой. Затем под влиянием фермента оксоизомеразы происходит внутримолекулярная изомеризация; вследствие чего 6-глюкозомонофосфат превращается в 6-фруктозомонофосфат.



6-глюкозомонофосфат 6-фруктозомонофосфат

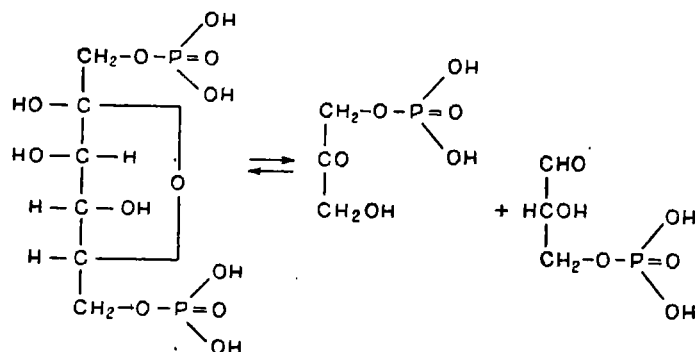
Затем еще один остаток фосфорной кислоты отщепляется от второй молекулы АТФ и присоединяется к 6-фруктозомонофосфату. При этом образуется новый эфир 1,6-фруктозодифосфат и АДФ. Эту реакцию катализирует фермент фосфогексокиназа.

II ступень. В результате присоединения двух остатков фосфорной кислоты углеродная цепь 1,6-фруктозодифосфата расширяется и под влиянием фермента альдолазы происходит ее разрыв как раз в середине, т. е. между третьим и четвертым атомами углерода. Разрыв в этом месте облегчается тем, что остатки фосфорной кислоты симметрично расположены по концам молекулы фруктозы. При этом фруктозодифосфат распадается на две фосфорилированные триозы: фосфодиоксиацетон и 3-фосфоглицериновый альдегид. Этот процесс обратим.



6-фруктозамонофосфат

1,6-фруктозодифосфат

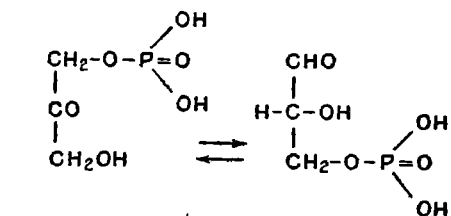


1,6-фруктозодифосфат

Фосфодиокси-
ацетон

3-фосфоглицери-
новый альдегид

Для процесса спиртового брожения наибольшее значение имеет 3-фосфоглицериновый альдегид, так как в дальнейших превращениях были обнаружены его производные (фосфоглицериновая кислота). Но и фосфодиоксиацетон не теряет значения для брожения. В дрожжевом соке был найден фермент изомеразы фосфотриоз, катализирующий взаимное превращение фосфодиоксиацетона и 3-фосфоглицеринового альдегида



Фосфодиокси-
ацетон

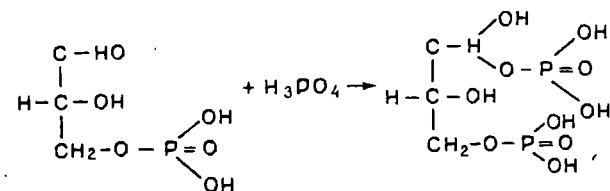
3-фосфоглицери-
новый альдегид

Следовательно, по мере использования 3-фосфоглицеринового альдегида для дальнейших превращений, он вновь образуется из фосфодиоксиацетона.

III ступень заключается в окислении 3-фосфоглицеринового альдегида в 3-фосфоглицериновую кислоту. Этот процесс отличается значительной сложностью. Изучение брожения дрожжевого сока показало, что фосфоглицериновый альдегид окисляется только в присутствии неорганического фосфата. При этом на каждую молекулу окисленного фосфоглицеринового альдегида вступает в связь одна молекула неорганического фосфата и образуется одна молекула АТФ.

Процесс превращения фосфоглицеринового альдегида в фосфоглицериновую кислоту протекает, по-видимому, следующим образом:

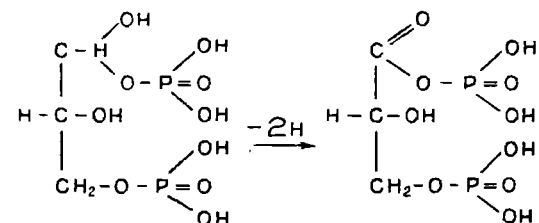
при взаимодействии 3-фосфоглицеринового альдегида с фосфорной кислотой образуется промежуточный 1,3-дифосфоглицериновый альдегид



3-фосфоглицери-
новый альдегид

1,3-дифосфоглицери-
новый альдегид

Под влиянием фермента триозофосфатдегидразы, активной группой которого у дрожжей является козимаза или кодегидраза I (Ко I), 1,3-дифосфоглицериновый альдегид подвергается дегидрированию и образует 1,3-дифосфоглицериновую кислоту. При этом кодегидраза I превращается в кодегидразу I в восстановленной форме (дигидрокозиму-Ко I_{H2})



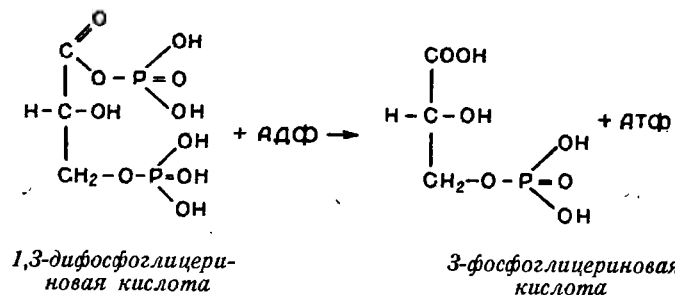
1,3-дифосфоглицери-
новый альдегид

1,3-дифосфоглицери-
новая кислота

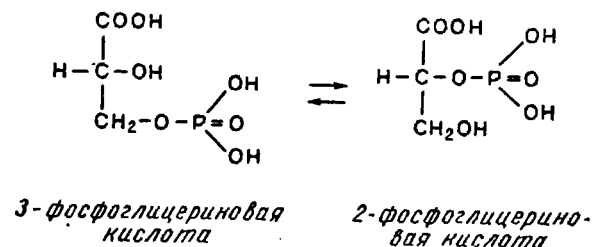
В дальнейшем остаток фосфорной кислоты в положении 1 отщепляется от 1,3-дифосфоглицериновой кислоты и переносится

на молекулу АДФ, вследствие этого образуется 3-фосфоглицериновая кислота и АТФ.

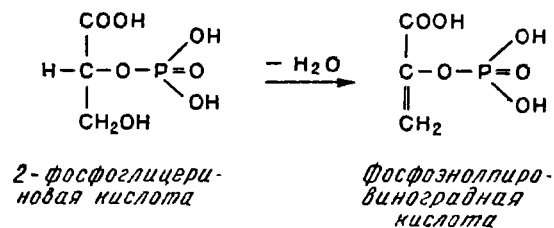
Эти превращения катализируются ферментом фосфоферазой.



Под влиянием фермента фосфоглицеромутазы 3-фосфоглицериновая кислота подвергается изомеризации, вследствие чего остаток фосфорной кислоты от третьего углеродного атома переходит ко второму, образуя 2-фосфоглицериновую кислоту.

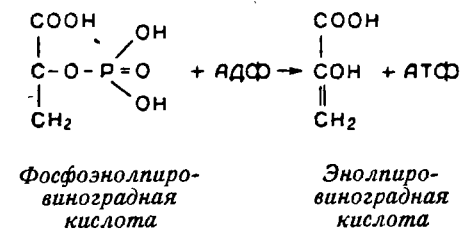


IV ступень характеризуется дефосфорилированием фосфоглицериновой кислоты. Вначале в результате действия фермента энлазы 2-фосфоглицериновая кислота дегидратируется с образованием промежуточной фосфоэнолпировиноградной кислоты

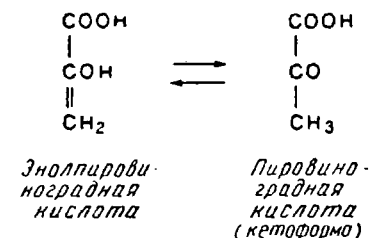


Затем при помощи фермента фосфоферазы дефосфорилируется фосфоэнолпировиноградная кислота, т. е. остаток фосфорной

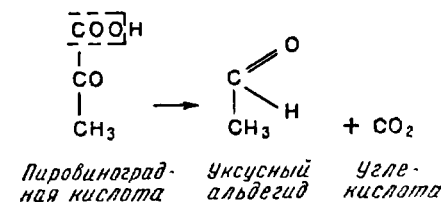
кислоты переносится на АДФ с образованием пировиноградной кислоты в энольной форме и АТФ.



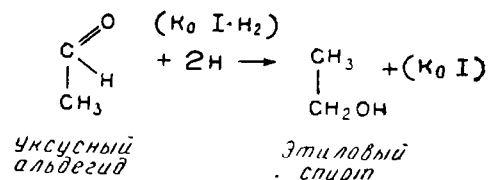
Энолпировиноградная кислота превращается в более устойчивую кетоформу, находящуюся в равновесии с энольной формой



Образующаяся пировиноградная кислота не накапливается, а сразу же расщепляется при помощи фермента карбоксилазы на уксусный альдегид и CO_2 , причем последняя является одним из конечных продуктов спиртового брожения. Этот процесс называют декарбоксилированием пировиноградной кислоты.



V ступень. На последней ступени брожения восстанавливается уксусный альдегид во второй конечный продукт спиртового брожения — этиловый спирт. Эта реакция идет под влиянием фермента алкогольдегидразы, коферментом которой является кодегидраза I. Уксусный альдегид взаимодействует с восстановленной формой кодегидразы I (дигидрокозимазой), образовавшейся в III ступени при окислении фосфоглицеринового альдегида в фосфоглицериновую кислоту. При этом происходит образование этилового спирта и регенерация молекулы кодегидразы I (козимазы)



Образованием этилового спирта и заканчивается процесс спиртового брожения.

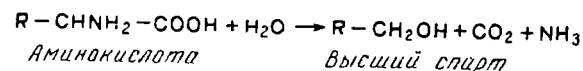
Таким образом, превращение сахара в спирт и углекислоту является сложным биохимическим процессом.

Побочные продукты спиртового брожения

В результате сбраживания дрожжами сусла, содержащего сахара, азотистые и минеральные вещества, кроме основных продуктов — этилового спирта и углекислоты, образуются различные побочные продукты. Важнейшими из них являются сивушные масла, глицерин, янтарная и другие кислоты, альдегиды и ряд других веществ. Изучение бесклеточного брожения при помощи ферментного сока, полученного из дрожжей, показало, что часть побочных продуктов встречается только при брожении живыми дрожжевыми клетками. Следовательно, эти продукты образуются в результате процессов обмена веществ в живой клетке.

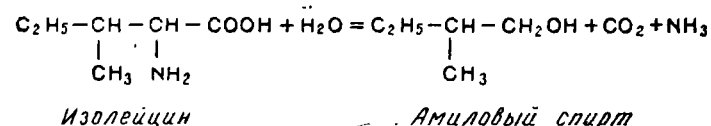
Сивушные масла состоят в основном из высших спиртов с примесью других веществ — кислот, фенолов, терпенов. Состав различных образцов сивушного масла непостоянен, а зависит от содержания в сусле азотистых веществ и формы, в которой они присутствуют. Сивушные масла получают при ректификации гидролизного спирта, выход равен 0,3—0,7% от количества спирта. Чаще встречаются в сивушном масле следующие спирты: амиловый, изоамиловый, изобутиловый, пропиловый. Источником спиртов сивушного масла являются аминокислоты, находящиеся в питательной среде или образующиеся при автолизе или гидролизе дрожжевого белка. В процессе азотистого питания дрожжей белки расщепляются до аминокислот; затем в результате гидролитического деаминации последних, т. е. отщепления аминной группы NH_2 , и декарбоксилирования (отщепление CO_2) образуются высшие спирты, входящие в состав сивушного масла.

В общем виде образование высших спиртов из аминокислот можно представить следующим уравнением:



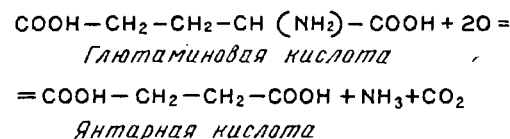
Процесс деаминации и декарбоксилирования происходит под влиянием деаминирующего фермента и карбоксилазы,

которые имеются в дрожжах. Так, при питании дрожжей изолейцином образуется амиловый спирт, углекислота и аммиак, причем последний сразу же ими усваивается



Поскольку эта реакция связана с азотистым обменом клетки, сивушные масла образуются только при брожении живыми дрожжами. Если в сусле имеются аминокислоты и аммиачный азот, то дрожжи в первую очередь усваивают последний, при этом сивушного масла образуется значительно меньше.

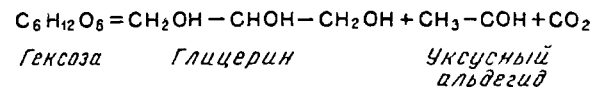
Янтарная кислота, являющаяся двухосновной кислотой, также образуется только при сбраживании сахара живыми дрожжами в количестве 0,3—0,6% от сброженного сахара. Янтарная кислота образуется из двухосновной глютаминовой аминокислоты, получающейся при автолизе дрожжевого белка. В результате деаминации и окисления глютаминовой кислоты под влиянием ферментов образуется янтарная кислота по реакции



Глицерин является побочным продуктом при спиртовом брожении. Количество его колеблется в пределах 3,5—3,9% от сброженного сахара. В отличие от сивушных масел, янтарной кислоты и других продуктов глицерин образуется при сбраживании сахарного раствора как живыми дрожжами, так и ферментным соком, полученным из дрожжей. В самом начале процесса брожения реакция идет в направлении образования глицерина, так как к этому моменту еще нет промежуточного продукта — уксусного альдегида, который, являясь акцептором водорода, обеспечил бы окисление кофермента — восстановленной кодегидразы I — и участие его в последующих реакциях спиртового брожения. (Как указывалось на стр. 551, восстановление кодегидразы I происходит одновременно с окислением фосфоглицеринового альдегида в фосфоглицериновую кислоту). Пока не образуется достаточное количество уксусного альдегида, акцептором водорода является фосфоглицериновый альдегид, превращающийся в глицеринфосфорную кислоту, причем на каждую молекулу фосфоглицериновой кислоты образуется одна молекула глицеринофосфорной кислоты. Последняя гидролизует фосфатазой, содержащейся в дрожжах, с образованием глицерина.

Фосфоглицериновая кислота постепенно превращается в уксусный альдегид, а он — в этиловый спирт.

Но брожение можно направить в сторону образования больших количеств глицерина. Если уксусный альдегид связать, например, бисульфитом кальция или натрия в альдегидбисульфитное соединение, то будет накапливаться главным образом глицерин, а не этиловый спирт, так как (по аналогии с начальным периодом брожения) в отсутствии уксусного альдегида его место в качестве акцептора водорода занимает фосфоглицериновый альдегид. В этом случае процесс брожения можно представить следующей реакцией:



Брожение будет носить характер глицеринового.

Для получения глицерина в производственных условиях можно использовать гидролизный сахар, освобождая для других нужд такой ценный продукт, как жиры. Для повышения концентрации сахара до 10—15% древесное сусло предварительно упаривали. В упаренное сусло добавляли следующие питательные соли: суперфосфат, сернокислый аммоний, сернокислый магний и углекислый калий. Для связывания уксусного альдегида прибавляли 40—60% бисульфита натрия от веса сбраживаемого сахара. Затем производили глицериновое брожение сусла специальными расами дрожжей. Температура брожения 30—32°. После очистки и упаривания бражки накопившийся глицерин отгоняли с перегретым паром. Выход глицерина составлял 27—32% от сброженного сахара. Таким образом, в результате видоизменения спиртового брожения из сахара можно получить глицерин.

Посторонняя микрофлора гидролизных и сульфитно-спиртовых заводов

Гидролизное и сульфитно-спиртовое сусло является специфической средой, ограничивающей развитие посторонних микроорганизмов. Несмотря на это, посторонние микроорганизмы приспосабливаются к малоблагоприятным условиям и встречаются на гидролизных и сульфитно-спиртовых заводах. Но эти вредители спиртового брожения и других процессов немногочисленны и не отличаются видовым разнообразием. К посторонней микрофлоре относятся главным образом бактерии и некоторые пленчатые и дрожжеподобные грибы. Они попадают в сусло и бражку в основном из окружающего воздуха, а также вносятся с применяемыми дрожжами, приспособляясь к малоблагоприятным условиям среды и размножаются, нанося большой вред производству.

Бактериальная микрофлора (рис. 139) представлена следующими микроорганизмами: 1) уксуснокислые бактерии, превращающие этиловый спирт в уксусную кислоту; 2) молочнокислые бактерии, относящиеся к бесспорным палочкообразным видам; оптимальная температура для их развития 24—50°; они анаэробны, используют сахар, превращая его в молочную кислоту и ряд других веществ (уксусная кислота, этиловый спирт); в результате жизнедеятельности молочнокислых и уксуснокислых бактерий значительно повышается кислотность сусла и бражки; 3) маслянокислые и другие спороносные бактерии, использующие сахар (встречаются реже), а также сарцины. Сарцины представляют собой клетки, состоящие из восьми шариков, очень аэробны, превращают сахар в молочную и уксусную кислоты. Их можно обнаружить в сусле и бражке, полученных в результате гидролиза сельскохозяйственных отходов. Особенно благоприятной средой для развития инфекции служат хлопковые гидролизаты, богатые азотистыми и минеральными веществами. Маслянокислые бактерии являются довольно опасными врагами брожения, так как образуемая ими масляная кислота действует угнетающим образом на дрожжи;

4) микодерма, относящаяся к пленчатым грибам, представляет удлиненные или круглые клетки, размножающиеся почкованием; эти грибки являются аэробными микроорганизмами. Клетки микодермы обладают способностью быстро образовывать пленку на поверхности питательной среды, содержащую пузырьки воздуха. Микодерма энергично окисляет этиловый спирт до углекислоты и воды. Таким образом, посторонние микроорганизмы используют часть сахара и спирта, тем самым снижая выход готовой продукции, а продукты их обмена подавляют жизнедеятельность дрожжей, последние ослабевают и медленнее сбраживают сахара.

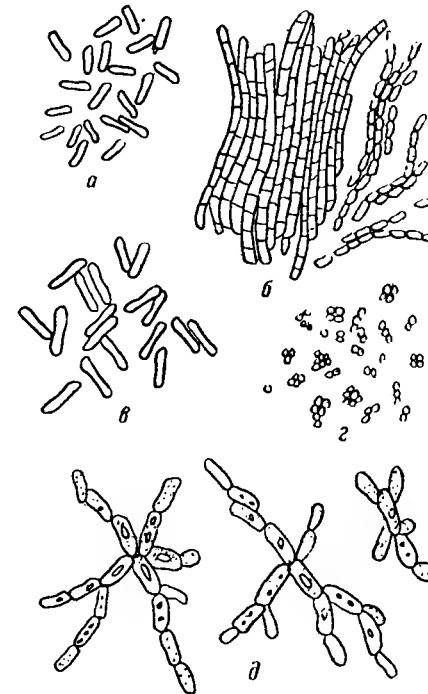


Рис. 139. Посторонние микроорганизмы: бактерии: а — молочнокислые; б — уксуснокислые; в — маслянокислые; г — сарцины; д — микодерма

Сульфитное сусло наиболее устойчиво к развитию посторонних микроорганизмов. Древесное сусло легче заражается инфекцией, и особенно легко сусло, полученное из сельскохозяйственных отходов. Легко инфицируется также бражка, содержащая ослабленные дрожжи. Посторонние микроорганизмы развиваются только в охлажденном нейтрализате и бражке, так как при высокой температуре они погибают. Следовательно, наиболее опасными местами для инфицирования являются средняя и нижняя части градири, открытые сборники сусла, бродильные чаны и фильтр-прессы.

Чтобы предотвратить появление посторонних микроорганизмов на производстве, необходимо соблюдать все правила промышленной санитарии, периодически дезинфицировать аппаратуру, насосы и трубопроводы, а также следить за чистотой применяемых дрожжей. Если заражение посторонними микроорганизмами произошло, то можно применить следующие способы борьбы, не оказывающие отрицательного действия на жизнедеятельность дрожжей: а) обработку антисептиками, которые угнетающе действуют на посторонних микробов, в качестве антисептиков чаще всего используют хлорную известь, формалин и др.; б) способ, предложенный М. Я. Калюжным и Э. Э. Друблянец: зараженную дрожжевую суспензию обрабатывают 1 н. серной кислотой в течение 1—2 часов; при этом pH суспензии снижается до 3,7—3,5; в такой среде посторонние микроорганизмы погибают; в) стерилизацию зараженной аппаратуры, посуды и трубопроводов острым паром в течение 1—2 часов; этот способ можно применять только в том случае, если аппаратура герметически закрывается; г) если на заводах применяют сепарационный метод отделения дрожжей от бражки, то в этом случае $\frac{2}{3}$ посторонних микроорганизмов уходит с бражкой. Можно также многократно промывать дрожжи водой на сепараторах. Более легкие бактерии уходят с промывной водой.

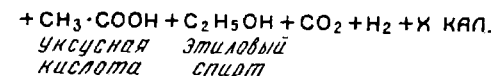
Большая часть бактериальной инфекции является бесспорной, поэтому бороться с ней значительно легче. Несмотря на то, что инфекция на гидролизных и сульфитно-спиртовых заводах встречается редко, недостаточная борьба с ней, а также несоблюдение технологических режимов производства приводит к снижению выходов готовой продукции, а также к ухудшению ее качества. Поскольку на гидролизных и сульфитно-спиртовых заводах основными посторонними микроорганизмами являются молочнокислые, маслянокислые и уксуснокислые бактерии, то необходимо кратко их охарактеризовать, а также остановиться на описании процессов, вызываемых ими.

Молочнокислое брожение. Это процесс превращения сахара в молочную кислоту при помощи микроорганизмов. Молочнокислое брожение бывает типичное и нетипичное. При типичном сахар расщепляется только на 2 молекулы молочной кислоты по уравнению.

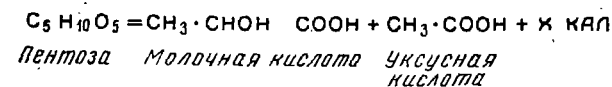


Возбудителями типичного молочнокислого брожения являются следующие микроорганизмы: 1) *Bact. Streptococcus lactis* небольшая бесспорная палочка, молодая культура имеет вид стрептококка; оптимальная температура для развития этой бактерии 30—35°; она сбраживает лактозу, глюкозу, галактозу и мальтозу; молочной кислоты накапливается в среде около 1%; 2) *Bact. Delbrücki* представляет собой длинную бесспорную палочку, развивающуюся при температуре 45—48°; используется для производственного получения молочной кислоты, количество которой достигает 2,2%; в присутствии нейтрализующих агентов (мел) можно накопить до 10% молочной кислоты; 3) *Bact. bulgaricum* или болгарская палочка, представляющая неподвижную бесспорную палочку, длиной от 10 до 20 м, оптимальная температура для ее жизнедеятельности 40—48°. Эта бактерия накапливает наибольшее количество молочной кислоты, равное 3,2%. Молочнокислые бактерии могут сбраживать различные сахара в зависимости от наличия в них тех или иных ферментов.

Нетипичным молочнокислым брожением называется такое, при котором наряду с молочной кислотой образуются и другие продукты, например этиловый спирт, уксусная и янтарная кислоты, углекислота и водород.



Количество получающихся продуктов колеблется. В среднем молочной кислоты образуется до 40% от сброженного сахара, янтарной кислоты около 20%, уксусной кислоты и этилового спирта по 10% и 20% составляют газы. Представителями бактерий, вызывающих нетипичное молочнокислое брожение, являются *B. coli*, *B. pentoaceticum* и др. Нетипичному молочнокислому брожению подвергаются также пентозы. При брожении пентоз образуются молочная и уксусная кислоты по уравнению:



Встречаются также так называемые ложные бактерии молочнокислого брожения, они размножаются при температуре 25—35° и образуют наряду с молочной другие кислоты.

Типичное и нетипичное молочнокислое брожение широко применяется в различных областях народного хозяйства. Первое используется для приготовления различных молочных продуктов (простокваши, кефира, кумыса и др.), кислого черного хлеба, для получения молочной кислоты и консервирования фруктов и овощей. Брожение пентоз имеет значение при силосовании кормов, так как в сене, соломе и в некоторых растениях содержатся пентозаны, гидролизующиеся до пентоз, которые превращаются в указанные выше кислоты, придающие силосу кислый вкус и предохраняющие его от загнивания.

Маслянокислое брожение. Особенностью этого брожения, биохимическая природа которого была открыта Пастером, является то, что возбудители его — маслянокислые бактерии не могут развиваться в присутствии свободного кислорода. Таким образом, маслянокислые бактерии — облигатные анаэробные микроорганизмы. По внешнему виду — небольшие от 13 до 15 палочки с закругленными концами. Они образуют споры и обладают способностью двигаться, так как имеют жгутики. Их оптимальная температура 30—40°. В результате жизнедеятельности маслянокислых бактерий образуются следующие продукты: масляная кислота (или бутиловый спирт и ацетон), углекислота и водород. Маслянокислое брожение сахара можно выразить формулой.

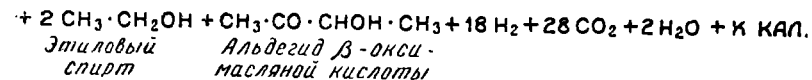
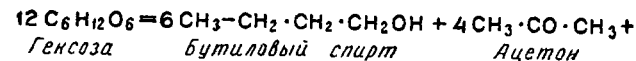


В результате маслянокислого брожения может образоваться также бутиловый спирт, причем в довольно значительном количестве. Тогда брожение принимает характер бутилового. Если брожение идет в нейтральной среде, то в основном накапливается масляная кислота, а бутиловый спирт образуется в небольших количествах. Но если брожение проводят в кислой среде, то основным продуктом брожения будет бутиловый спирт, а масляная кислота — побочным. Возбудителем этого брожения являются бактерии: *B. Amylobacter butylicum* и *B. Clostridium Pasteurianum*.

Дальнейшие исследования показали, что некоторые расы маслянокислых бактерий в кислой среде вызывают ацетоно-бутиловое брожение, например, *B. Clostridium acetobutylicum*. В этом случае, наряду с бутиловым спиртом, в определенной пропорции образуется и ацетон. Исследования В. Н. Шапошникова показали, что это брожение является двухфазным. В первой фазе — кислотной бактерии энергично размножаются и образуются кислоты, а во второй (ацетоно-бутиловой) в среде накапливается бутиловый спирт, ацетон и этиловый спирт. Изменяя условия среды и питания, можно подавить то первую, то

вторую фазы брожения и добиться накопления в среде тех или иных продуктов. Например, данные Н. Д. Иерусалимского показывают, что при недостатке в среде азотистых веществ увеличивается выход ацетона, а если имеются легкодоступные источники азота, то количество ацетона и бутилового спирта уменьшается.

Процесс брожения гексоз можно выразить следующим суммарным уравнением:



При этом было установлено, что если в сбраживаемую среду прибавить масляной кислоты, то увеличивается количество бутилового спирта, а если уксусной кислоты, то возрастает выход ацетона.

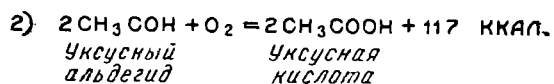
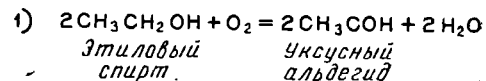
В качестве среды для развития ацетоно-бутиловых бактерий был использован также древесный гидролизат (опыты Л. К. Котовского). Но для проведения ацетоно-бутилового брожения необходимо предварительно тщательно очистить гидролизат от ядовитых для бактерий веществ активированным углем и отгонкой паром, а также другими методами, что связано со значительными затратами. Поэтому этот метод не внедрен в промышленность. Возбуждает ацетоно-этиловое брожение культура *Clostridium acetoehtylicum*. Выход продуктов, состоявших из смеси ацетона, бутилового и этилового спиртов, достигал 30—35% от сброженного древесного сахара (в условиях полужаводской установки).

Продукты жизнедеятельности маслянокислых бактерий имеют широкое применение. В природе маслянокислые бактерии принимают участие в разложении многих органических веществ в анаэробных условиях.

Окислительное брожение. Это такой биохимический процесс, для течения которого необходим кислород воздуха и при котором имеет место неполное использование потенциальной энергии перерабатываемого вещества (продукты реакции — органические кислоты способны к дальнейшим окислительным превращениям с выделением энергии). По первому признаку процесс окислительного брожения сходен с процессом обычного аэробного дыхания, но конечными продуктами настоящего аэробного дыхания является вода и углекислота, которые не могут дальше окисляться с выделением энергии; по второму признаку он подобен настоящему брожению, но последнее является анаэробным процессом, а окислительное брожение — аэробным. Примером

окислительного брожения может служить уксуснокислое и лимоннокислое.

Уксуснокислое брожение. Биохимическая природа уксуснокислого брожения была установлена Пастером в 1862 г., но образование уксусной кислоты из этилового спирта известно с древних времен. Процесс окисления этилового спирта в уксусную кислоту связан с потерей водорода (дегидрированием) и катализируется ферментом дегидразой. Он протекает в две стадии: сначала образуется уксусный альдегид, окисляющийся затем в уксусную кислоту:



Возбудителями этого процесса являются уксуснокислые бактерии, представляющие бесспорные палочки, обычно соединенные в цепочки. На поверхности жидкости уксуснокислые бактерии образуют беловато-серую пленку, что является следствием ослипания клеточных оболочек. Они аэробны, оптимальная температура развития 23—24°. Уксуснокислые бактерии представлены многими видами, например *Bact. aceti*, *B. Xylinum*, *B. Pasteurianum*.

Лимоннокислое брожение. В результате лимоннокислого брожения получается лимонная кислота из углеводов, которые окисляются. Лимонная кислота не является конечным продуктом окисления сахара, а может далее использоваться как источник углерода.

Возбудителями лимоннокислого брожения являются некоторые плесневые грибы, лучшим из которых считается *Aspergillus niger* C'tromyses. На основании работ В. С. Буткевича и С. П. Костычева этот плесневой гриб используется для технического получения лимонной кислоты. По исследованиям С. Р. Зубковой (1933—1936) биохимическим методом можно получить лимонную кислоту и из древесного сахара. Но для этой цели лучшими являются гидролизаты, полученные гидролизом древесины концентрированной кислотой, так как они свободны от многих примесей и имеют высокую концентрацию сахара.

К окислительным брожениям относится еще процесс окисления глюкозы в глюконовую кислоту, также вызываемый плесневым грибом *Aspergillus niger* и некоторыми бактериями.

Микробиология дрожжевого производства

При помощи живых микроорганизмов можно биологически синтезировать ценные органические вещества, например белок, витамины, жиры и другие соединения, находящие широкое при-

менение в качестве белково-витаминного корма в животноводстве, птицеводстве и звероводстве. Такими микроорганизмами являются различные виды дрожжеподобных грибов. При наличии необходимой питательной среды, содержащей сахара, органические кислоты, азотистые и минеральные соединения, а также кислород, дрожжеподобные грибки быстро размножаются, в результате чего происходит накопление дрожжевой биомассы.

До последнего времени у нас в Советском Союзе для производства кормовых дрожжей использовалась в основном барда гидролизных и сульфитно-спиртовых заводов, где питательными веществами для дрожжей являются из углеводов пентозы — ксилоза (0,35—0,8%) и арабиноза (0,12—0,16%); из органических кислот в основном уксусная (0,22—0,45%) и частично леволиновая, а также минеральные вещества азотистых и фосфорсодержащих соединений (около 0,001%), соединений магния (0,007—0,016%) и калия (0,015—0,03%).

В настоящее время строятся гидролизно-дрожжевые и сульфитно-дрожжевые заводы, где весь гидролизат, а также сульфитный щелок будут перерабатываться на дрожжи. В этом случае источником углерода для дрожжей будут являться все сахара — гексозы и пентозы.

Хорошей питательной средой для выращивания дрожжей являются и предгидролизаты, а также оттеки, получаемые после отделения кристаллической глюкозы или ксилозы. Эти среды содержат сахар, состоящий в основном из гексоз и пентоз, некоторые органические кислоты, азотистые и минеральные вещества.

Методы подготовки питательной среды для выращивания дрожжей были описаны в одной из предыдущих глав, на стр. 338. Если в качестве питательной среды для выращивания кормовых дрожжей применяют барду, то часть подготовительных операций исключается, так как они были проведены в процессе подготовки к спиртовому брожению.

Для производства кормовых дрожжей можно использовать различные микроорганизмы. Так как сахаромикеты усваивают главным образом гексозы, то для выращивания дрожжей обычно применяют так называемые пентозные дрожжи, хорошо усваивающие гексозы, пентозы, а также органические кислоты и активно накапливающие биомассу. Эти микроорганизмы неприхотливы к составу питательной среды. Это бесспорные дрожжеподобные грибки, которые являются представителями семейства *Torulopsidaceae*. Впервые для производства кормовых дрожжей были применены пентозные дрожжи *O'spora* и *Torula*, а также дрожжеподобный гриб, выделенный проф. Е. Я. Плевако из микрофлоры Мурманского побережья и получивший название *Mopilia murganica*. Этот гриб хорошо размножается в гидролизной барде, утилизируя многие из ее органических соединений. В дальнейшем из «диких» дрожжей, а также из микрофлоры дрожжевых заводов были выделены и изучены новые виды дрожжепо-

добных микроорганизмов, утилизирующие гексозы, ксилозу и частично органические кислоты.

Большое значение по подбору, выделению и изучению микроорганизмов для производства кормовых дрожжей имеют исследования научных работников НИИГС А. П. Крюковой, П. Н. Фишер, Т. Н. Семушиной, Г. С. Родионовой и др. На основании их исследований были подобраны пентозные дрожжи, способные максимально накапливать биомассу в гидролизных и сульфитно-спиртовых средах и наиболее полно использовать их органические вещества. Так как эти среды (барда, предгидролизаты и гидролизаты) на различных заводах отличаются специфическими особенностями, то подбор дрожжей, способных одинаково

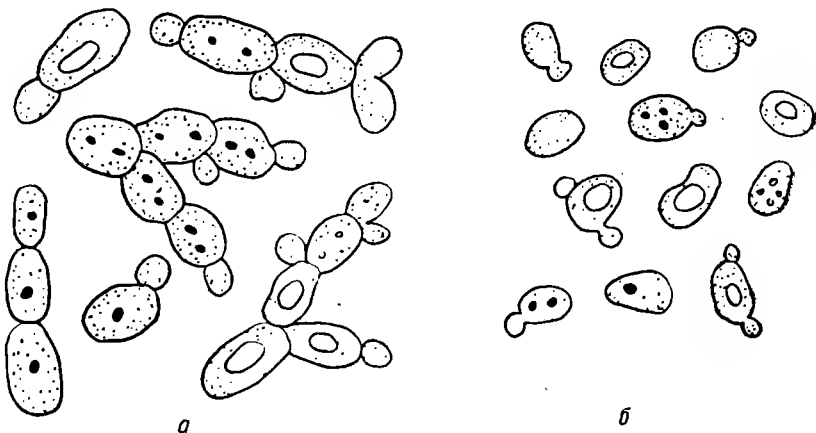


Рис. 140. Местные культуры пентозных дрожжей:
а — Лобвинская-2; б — Приозерская-1

эффективно размножаться на всех заводах, представляет большие трудности. Кроме этого, на заводах наблюдается вытеснение внедренной чистой культуры дрожжеподобных грибов местными культурами, несмотря на соблюдение правил дезинфекции и стерилизации.

Работники НИИГС подобрали для отдельных дрожжевых заводов и цехов определенные, наиболее урожайные расы дрожжей, дающие наилучший выход биомассы в условиях данного завода или цеха. Новые расы отобрали среди производственных культур дрожжеподобных грибов, которые в течение длительного времени приспосабливались к неблагоприятным условиям гидролизной среды и наиболее полно усваивают ее питательные вещества. Например, для Лобвинского дрожжевого завода наиболее активными и урожайными оказались пентозные дрожжи, обозначенные шифром Л-2; для Приозерского ЦБК — дрожжи П-1 (рис. 140). Применяя прогрессивные методы изменения при-

роды живых организмов, например методы направленного воспитания и отбора, сотрудникам НИИГС удалось изменить многие свойства и качества дрожжеподобных грибов в нужном направлении, привить им новые, полезные для производства свойства. Так, для многих заводов, особенно южных, необходимо, чтобы дрожжи обладали способностью размножаться при повышенной температуре (36—40°). Более высокие температуры тормозят процесс накопления биомассы. Такие культуры дрожжей были выведены. Методом производственной селекции были подобраны такие расы дрожжеподобных грибов, которые нормально развиваются на кислой барде (рН=4,0÷4,5) и без ее предварительной нейтрализации дают высокий выход биомассы, причем различные культуры пентозных дрожжей имеют разное оптимальное рН среды, например, дрожжи С-1 (соликамские) из рода *Togulopsis* лучше размножаются при рН=3,9÷4,1.

Выведены также пентозные дрожжи, устойчивые к вредным веществам среды — сернистому ангидриду, фурфуролу, формальдегиду. Например, в результате постепенного приспособления к формальдегиду дрожжи приобретают способность размножаться при концентрации его 0,1%. Наиболее устойчивыми к действию SO_2 оказались расы дрожжеподобных грибов СК-4 (сокольские), СХ-3 (Сухонские) вида *Candida tropicalis*, выделенные из микрофлоры сульфитно-дрожжевых заводов.

Но применяемые в производстве кормовых дрожжей дрожжеподобные грибки не использовали арабинозу как источник углерода. Эти потери сахара, равные 0,12—0,16%, существенно снижали выход товарных дрожжей. Для получения микроорганизмов, утилизирующих арабинозу, были применены следующие методы: 1) направленное воспитание путем многократных посевов дрожжеподобных грибов на среды, содержащие возрастающее количество арабинозы; 2) вегетативная гибридизация, т. е. выращивание дрожжеподобных грибов на среде, содержащей автолизаты другого микроорганизма, утилизирующего арабинозу; 3) выделение дрожжеподобных грибов, использующих арабинозу (так как они были обнаружены в микрофлоре дрожжевых заводов среди спутников основной культуры), и внедрение их в производство. Исследования показали, что наибольшей активностью по усвоению всех компонентов барды, в том числе арабинозы, обладают дрожжеподобные грибки (так называемые арабинозные дрожжи) рода *Candida* sp. (кандида не установленного еще вида) штампов КР-9в₁ (ветвистая совершенно небродящая и СД-10а, выделены соответственно из микрофлоры Красноярского и Саратовского дрожжевых заводов (рис. 141). Таким образом были получены новые расы дрожжеподобных грибов, обладающие полезными для производства свойствами, а именно: способностью полнее использовать органические вещества барды, развиваться при низком рН, повышенной температуре и в присутствии вредно действующих веществ среды.

Классификация пентозных дрожжей. Определение систематического положения дрожжеподобных грибов связано с большими трудностями, так как они хотя и встречаются довольно часто, но мало изучены. Детальное изучение дрожжевой микрофлоры гидролизно- и сульфитно-дрожжевых заводов позволило охарактеризовать и классифицировать большинство видов, имеющих значение для промышленности.

Систематика дрожжеподобных грибов была предложена голландскими авторами Дидденсом и Лоддером (1942) и в последнее время ее немного изменили Лоддер и Крегер ван Рей.

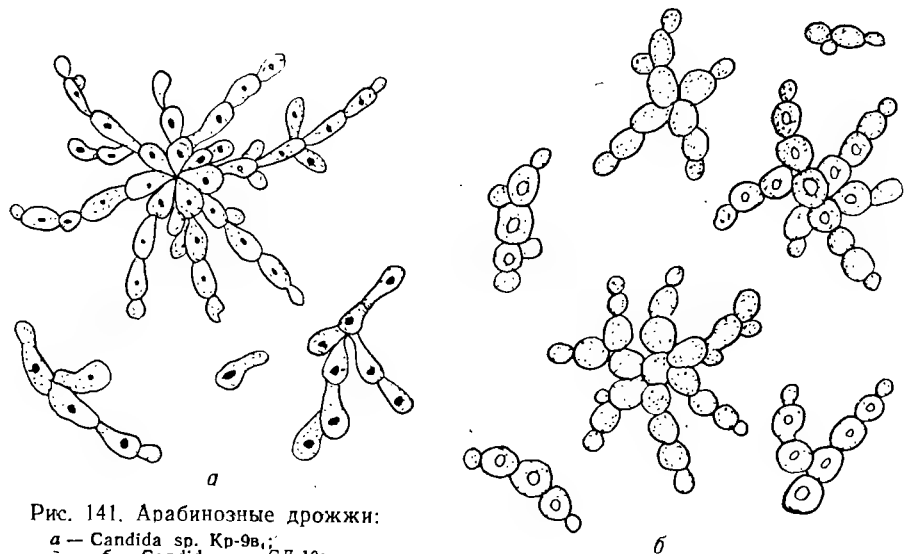


Рис. 141. Арабинозные дрожжи:

а — *Candida* sp. Кр-9в,
б — *Candida* sp. СД-10а

Согласно Дидденсу и Лоддеру, все дрожжеподобные грибки, не образующие аскоспор, относятся к порядку *Torulopsidales*, который разделяется на два семейства: *Torulopsidaceae* и *Rhodotorulaceae*. К первому — относятся все дрожжеподобные грибки, не образующие пигмента. Это семейство делится на два подсемейства: *Torulopsidoideae* и *Mycotoruloideae*. Производственные культуры на заводах кормовых дрожжей относятся к этим подсемействам. К подсемейству *Torulopsidoideae* относятся организмы, размножающиеся почкованием, имеющие круглые, овальные, удлиненные клетки и не образующие псевдомицелия. Оно разбивается на семь родов, из которых наиболее распространен род *Torulopsis* (*Torula*), включающий 22 вида, отличающиеся морфологическими, физиологическими и другими признаками. Наиболее часто применяется вид *Torulopsis utilis*. Подсемейство *Mycotoruloideae* характеризуется тем, что дрожжевые грибки образуют псевдомицелий, на котором расположены бластоспоры (дрожжевидные

клетки), а иногда и споры других видов. Встречается и истинный мицелий, но в незначительном количестве. Это подсемейство включает три рода, из которых наибольшее значение для гидролизно-дрожжевой промышленности имеет род кандиды (*Candida*). Он имеет признаки подсемейства, форма клеток очень разнообразна, но удлиненно-заостренные не встречаются. К этому роду относятся дрожжевые грибки, которые ранее обозначались как *Monilia*. Род *Candida* включает 25 видов, отличающихся различным расположением бластоспор на мицелии и другими признаками. Наиболее распространенный вид — *Candida tropicalis*. Виды разделяются на расы, имеющие качества, необходимые тому или иному производству. Например, из подсемейства *Mycotoruloideae* лучшими расами являются СД-10а, СК-4. В подсемействе *Mycotoruloideae* входит и род *Trichosporon*, у которого псевдо- и истинный мицелий хорошо развиты. Бластоспоры имеют вид маленьких цепочек или веночков. Представителем этого рода является раса Т-3 (Тавдинский завод).

По последнему предложению Лоддера и Крегера ван Рея в род *Candida* входит наряду с видом *Candida tropicalis* также и виды: *Candida utilis*, *Candida mycoderma*. К семейству *Rhodotorulaceae* относятся дрожжевые грибки, размножающиеся почкованием и образующие красный или желтый пигмент каротиноидной природы. К нему относится один род, который делится на 13 видов.

В основу классификации дрожжеподобных грибов положены главным образом морфологические отличия и в настоящее время нет систематики, которая учитывала бы комплекс всех биологических и филогенетических свойств, признаков и приспособлений этих организмов.

Условия размножения и роста пентозных дрожжей. Для того чтобы дрожжеподобные грибки активно размножались и накапливали биомассу, необходимо создать им благоприятные условия культивирования. Прежде всего среда должна содержать все питательные вещества, из которых дрожжевые клетки строят свою протоплазму и другие структурные элементы, а именно:

1. Соединения углерода; источником углерода являются углеводы и органические кислоты. Углеводы — это основной источник энергии, необходимой для жизнедеятельности дрожжей, для осуществления всех сложных превращений протоплазмы, в результате которых образуются новые клетки, происходит накопление дрожжевой массы. Кроме того, углеводы являются строительным материалом клетки. Питательная среда должна содержать не больше 1,5—2% углеводов, в этом случае создаются оптимальные условия нарастания биомассы.

Исследования показывают, что концентрация сахара в питательной среде может быть и повышена, но для этого необходимо увеличить в среде количество растворимого кислорода. Степень использования углеводов гидролизного, сульфитного сусла и барды, а также глубина утилизации других углерод и азотсодержа-

щих компонентов зависят от вида и расы дрожжеподобных грибов.

Биохимические и физиологические свойства наиболее типичных культур белковых дрожжей приведены в табл. 55 (по данным А. П. Крючковой и Т. Н. Семушиной).

Таблица 55

Биохимические и физиологические свойства белковых дрожжей

Завод	Шифр культуры	Видовое название	Морфологические признаки	Усваиваемые сахара	Усвоение азота
Приозерский	П-1	<i>Torulopsis utilis</i>	Одиночные	Глюкоза, слабо галактоза, сахароза, мальтоза, рафиноза, ксилоза	KNO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, мочевины, пептон
Сокольский	СК-4	<i>Candida tropicalis</i>	Одиночные	Глюкоза, галактоза, сахароза, мальтоза, ксилоза, слабо арабиноза	$(NH_4)_2SO_4$, мочевины, пептон
Лобвинский	Л-2	То же	То же	То же	То же
Красноярский	Кр-9в ₁	<i>Candida sp.</i>	Ветвистая	Глюкоза, галактоза, сахароза, мальтоза, ксилоза, арабиноза	$(NH_4)_2SO_4$, слабо мочевины, пептон
Сухонский	СХ-5	<i>Candida arborea</i>	То же	Глюкоза, очень слабо галактоза, сахароза, мальтоза, рафиноза, ксилоза	$(NH_4)_2SO_4$, мочевины, слабо пептон, KNO_3
Тавдинский	Т-3	<i>Trichosporon</i>	Одиночные	Глюкоза, галактоза, сахароза, мальтоза, рафиноза, ксилоза, арабиноза	$(NH_4)_2SO_4$, мочевины, пептон

Все дрожжеподобные грибки быстро и полностью усваивают гексозы, пентозы и органические кислоты, причем ксилоза усваивается несколько медленнее, чем гексозы. Арабинозу утилизируют только дрожжеподобные грибки из рода *Candida*, особенно полно — культуры Кр-9в₁ и гриб Т-3.

Пентозные дрожжи из рода *Torulopsis*, использующие арабинозу, еще не найдены.

Микроорганизмы родов *Candida*, *Torulopsis*, *Trichosporon* используют органические кислоты среды и их соли — уксусную, муравьиную, янтарную, леулиновую как в смеси с сахарами, так и в качестве единственного источника углерода. Наиболее полно усваивается уксусная кислота. Так, мицелиальный гриб Т-3 (рис. 142) уксусную кислоту использует на 100%, муравьиную на 50—90%, а леулиновую на 50%; уроновые кислоты практически не усваиваются.

2. Азотистые вещества входят в состав сложнейших соединений клетки — белков протоплазмы и необходимы для размножения дрожжеподобных грибов. Последние могут использовать только азот, находящийся в усвояемой форме. Хорошим источни-

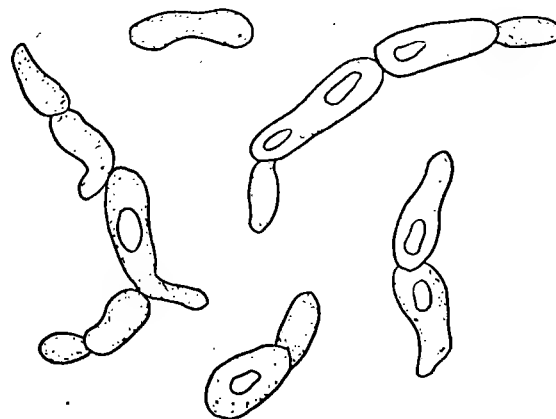


Рис. 142. Мицелиальный гриб *Trichosporon* Т-3

ком азота являются аминокислоты, а также неорганические соединения азота, содержащие аммиачный азот. Усвояемость аммиачного азота достигает 99% (по данным А. М. Малкова).

3. Минеральные вещества необходимы для размножения и развития пентозных дрожжей, особенно соединения фосфора, серы, железа, калия, магния, цинка и др. Фосфор усваивается в виде ортофосфорной кислоты и ее солей. Усвояемость фосфорной кислоты достигает 91%. В минимальных количествах необходимы также микроэлементы, без которых нарушается правильное формирование дрожжевой клетки.

4. Кислород, который дрожжеподобные грибки в процессе своего размножения и роста непрерывно потребляют из жидкой среды, необходим им для дыхания и синтеза веществ новых дрожжевых клеток. Кислород, растворенный в питательной среде, диффундирует в клетку через ее наружную оболочку. Перемешивание окружающей среды способствует диспергированию и растворению кислорода, ускорению проникновения его и питательных

веществ в дрожжевую клетку, следовательно, ускоряет процессы ее обмена веществ, размножения и накопления дрожжевой массы.

5. Вещества, содержащие витамины, в дрожжевое сусло добавлять не нужно, так как дрожжеподобные грибки *Torulopsis* и *Candida* синтезируют многие из них. Например, пентозные дрожжи С-1 (рис. 143), В-1 (Выборгские) и др. вида *Torulopsis utilis* и дрожжи Кр-9в, *Candida* sp. синтезируют все необходимые для их жизнедеятельности витамины. Иногда, если дрожжеподобные грибки не синтезируют какой-либо витамин или ослаблены, в среду добавляют дрожжевой автолизат, содержащий вещества, ускоряющие рост дрожжей. Например, при выращивании пентозных дрожжей *Candida tropicalis* (раса СК-4) на сульфит-

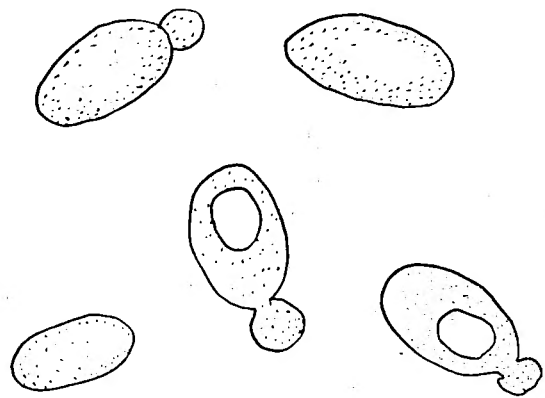


Рис. 143. Пентозные дрожжи *Torulopsis utilis* С-1 (соликамские)

ном сусле в него необходимо добавлять автолизат, так как все дрожжи рода *Candida*, за исключением Кр-9в, не синтезируют биотин.

6. В питательной среде встречаются химические соединения, которые тормозят процесс размножения пентозных дрожжей. К ним относятся: фурфурол, токсически действующий на дрожжи в концентрации 0,5%; формальдегид при концентрации 0,004% — по данным Е. И. Квасникова, замедляет размножение дрожжеподобных грибов на 52%, а при концентрации 0,006% — на 86%; соли тяжелых металлов задерживают размножение дрожжей даже в незначительных концентрациях, например медь при 0,005%, серебро при 0,000001%, мышьяк при 0,0005%, сернистый ангидрид при 0,0025%, фтористый натрий при 0,002% и нитриты при 0,0005%. В питательной среде не должно содержаться также коллоидных веществ.

7. Для выращивания пентозных дрожжей необходимо подготовить соответствующим образом питательную среду, т. е. отнестрализовать избыточную кислотность до $pH = 5,0 \div 5,5$. Процесс

непрерывного выращивания дрожжей можно вести при $pH = 3,8 \div 4,0$ и более низком, если нет прямого воздействия минеральных кислот на дрожжеподобные грибки, а в среде содержатся в основном органические кислоты.

8. Лучшей температурой для размножения пентозных дрожжей является 30—32°, при более низкой температуре оно замедляется, при 33—36° размножение дрожжей не замедляется, но при хранении они подвергаются более быстрому автолизу. При высоких температурах размножение ослабевает, а затем прекращается вследствие усиления процессов автолиза. Следовательно, питательную среду необходимо охладить до оптимальной температуры.

С биологической точки зрения собственно процесс выращивания пентозных дрожжей можно разделить на две ступени. В первой активируются дрожжеподобные грибки, т. е. сахар и другие питательные вещества проникают внутрь клеток. В присутствии кислорода усиливается дыхание дрожжей. Начинается также активирование ферментов, особенно дыхательных. В результате образуются продукты обмена веществ дрожжевых клеток: сахар превращается в воду и углекислоту. При этом освобождается энергия, за счет которой начинается синтез белка из азотистых веществ среды. Но видимое почкование дрожжеподобных грибов в этот период не наблюдается. Во второй ступени начинается собственно размножение дрожжеподобных грибов. Этот процесс связан с усилением энергетических процессов в клетке. Благодаря дыханию интенсивно выделяется углекислый газ. Наряду с сахаром, дрожжеподобные грибки усваивают кислоты и их соли, а также азотистые вещества, фосфор, калий, железо, марганец и другие соединения, необходимые для нормальной физиологической деятельности клетки, для построения ее протоплазмы, клеточных оболочек и т. д. Вследствие этого почкование усиливается и накапливается дрожжевая масса. Таким образом, в результате сложных ферментативных процессов из питательных веществ среды синтезируются белки, витамины, гормоны и другие ценные соединения.

Благодаря более полному использованию органических веществ гидролизной среды дрожжеподобные грибки рода *Candida* являются самыми урожайными, дающими наибольший выход биомассы. На сульфитных средах чаще применяются пентозные дрожжи рода *Torulopsis*, хотя они уступают дрожжам *Candida* по содержанию белков и по урожайности, потому что только некоторые виды рода *Candida* устойчивы к действию SO_2 и дрожжи *Torulopsis utilis* не нуждаются в биотине.

Химический состав пентозных дрожжей колеблется в зависимости от ряда факторов: от используемого сырья, метода подготовки питательной среды, условий культивирования и от вида дрожжеподобных грибов, применяемых в производстве. Состав сухого вещества пентозных дрожжей приведен на стр. 355.

Белковые вещества пентозных дрожжей представлены протеинами (нуклеопротеин, фосфопротеин, лецитопротеин, гликопротеин), глобулинами, альбуминами и более простыми — пептонами, полипептидами и аминокислотами. Анализ белка хроматографическим методом показал, что он содержит все жизненно необходимые аминокислоты. Количество их в пентозных дрожжах следующее (в % от сухого вещества):

Аргинин	3,2	Лизин	4,4
Валин	3,1	Метионин	3,0
Гистидин	1,4	Тирозин	4,2
Изолейцин	3,5	Треонин	2,5
Лейцин	3,7	Триптофан	0,3

Сравнение данных, полученных А. П. Крючковой с сотрудниками, показало, что между разными видами и расами дрожжеподобных грибов нет особых различий по содержанию аминокислот, за исключением триптофана, в содержании которого имеются некоторые колебания.

Гликоген является животным крахмалом. Жиры представляют собой глицериды пальмитиновой, олеиновой, стеариновой, линолевой и других кислот. По данным некоторых авторов, фосфолипиды дрожжеподобных грибов представлены лецитином и цефалином, а стерины — эргостерином, содержание которого колеблется в пределах 0,25—0,7%. Зольные вещества имеют следующий состав (в %):

K ₂ O	36,5	Fe ₂ O ₃	0,06
Na ₂ O	0,7	P ₂ O ₅	54,6
MgO	5,2	SiO ₂	1,2
CaO	1,4	SO ₃	0,5

В состав золы пентозных дрожжей входят также в минимальном количестве следующие микроэлементы: Cu, Co, Mn, Zn, Cl. Большую часть золы составляют соединения фосфора и калия. Пентозные дрожжи содержат также разнообразные витамины, что является особенно ценным. Содержание основных витаминов в них приведено на стр. 336.

Таким образом, дрожжеподобные грибки, выращенные на гидролизных средах, богаты многими витаминами, входящими в состав различных ферментов и участвующими в обмене углеводов, окислительно-восстановительных и других процессах. В пентозных дрожжах содержатся также разнообразные ферменты и гормоны, принимающие участие в различных химических процессах, связанных с их жизнедеятельностью и размножением.

Недостатком пентозных дрожжей является отсутствие у них витамина B₁₂ и антибиотиков (биомицина, тетраамицина) и др., что значительно снижает их ценность как белково-витаминного корма. При использовании корма, содержащего витамин B₁₂

антибиотики, парализуется деятельность пагубной микрофлоры животных и с большим эффектом усваивается белковый корм. Поэтому в настоящее время поставлена задача получать на сульфитных щелоках и гидролизатах комбинированные корма (комкорм), состоящие из белковых дрожжей и антибиотиков. Для этого необходимо комбинировать выращивание пентозных дрожжей с микроорганизмами, которые синтезируют витамин B₁₂ и антибиотики. При этом используется тело грибка и продукты его жизнедеятельности — антибиотики. Такими микроорганизмами могут быть лучистые грибки:

- 1) *Actinomyces aureofaciens*, синтезирующий биомицин и B₁₂;
- 2) *Actinomyces rimosus*, образующий тетраамицин;
- 3) *Actinomyces olivaceus*, вырабатывающий B₁₂.

Последняя культура наиболее активна на сульфитно-спиртовом сусле. Для синтеза большого количества витамина B₁₂ можно использовать также прокисшие бактерии и возбудители метанового брожения.

Кормовые дрожжи можно обогатить также рибофлавином (витамином B₂) путем выращивания на них дрожжеподобного гриба *Eremothecium ashbyii*, синтезирующего этот витамин в значительных количествах (до 1000 грамм на 1 г абс. сух. препарата).

Дрожжеподобные грибки, применяемые в настоящее время в качестве кормового продукта, отличаются высоким содержанием белка (45—56%) и несут название белковых дрожжей. Количество жира в них достигает только 2—3%.

Изменяя условия выращивания и подбирая микроорганизмы, обладающие высокой жиroadобразующей способностью, можно увеличить содержание жира в них до 20—44% в сухое вещество. Такие микроорганизмы несут название жировых дрожжей. Сотрудники дрожжевой лаборатории НИИГС нашли дрожжеподобные микроорганизмы, например, *Candida humicola*, *Trichosporon* sp. (не известного еще вида) и др. (рис. 144), которые при глубинном выращивании интенсивной аэрацией накапливают жира 20—34%. Но опыты, проведенные П. Н. Фишером, показали, что жир в барде накапливается плохо. Хорошие результаты по выращиванию жировых

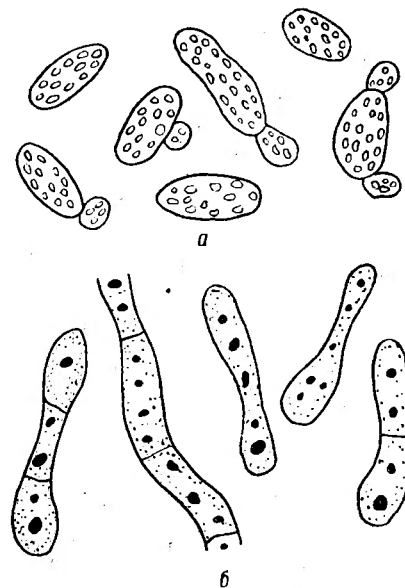


Рис. 144. Жировые дрожжи:
а — *Candida humicola*; б — *Trichosporon* sp.

дрожжей были получены на сульфитном щелоке и древесном гидролизате.

Для получения белково-витаминного корма можно использовать и мицелиальные грибы *Penicillium*, *Aspergillus*, *Spicaria* и др. (рис. 145). Благодаря наличию ветвистого мицелия они

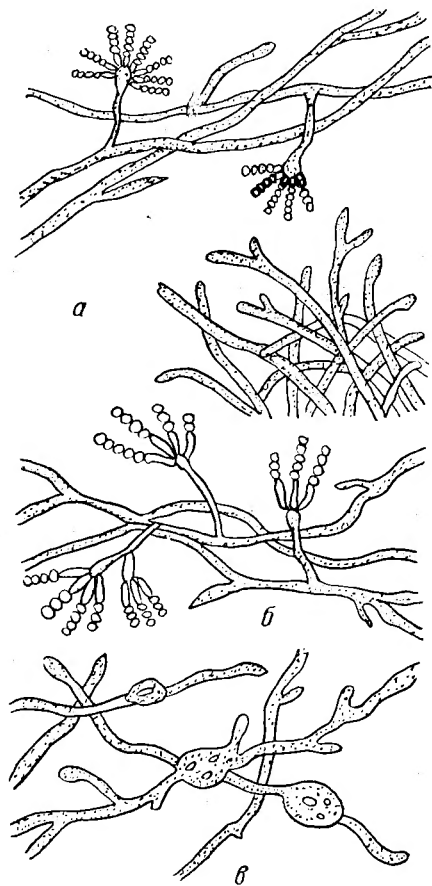


Рис. 145. Мицелиальные грибы:
а — *Aspergillus*; б — *Penicillium*;
в — *Spicaria*

после выращивания легко выделяются из среды на фильтрах. Но при изучении скорости размножения и выхода биомассы указанных мицелиальных грибов на гидролизных и сульфитно-спиртовых средах при сильной и слабой аэрации А. П. Крюкова и П. Н. Фишер пришли к выводу, что мицелиальные грибы значительно медленнее накапливают биомассу, чем пентозные дрожжи. Кроме того, они очень чувствительны к SO_2 , развитие их затормаживается при содержании SO_2 в среде 0,01%. Но если, например, мицелиальный гриб Т-3 культивировать совместно с дрожжеподобным грибом Л-2, то он хорошо растет и усваивает органические вещества барды, в том числе арабинозу. Необходимо отметить также, что пентозные дрожжи Л-2 синтезируют витамины B_1 , B_2 и др., но не синтезируют биотин (B_7), а гриб Т-3 синтезирует биотин, необходимый для жизнедеятельности Л-2. Такие комбинированные культуры дрожжей часто дают лучший производственный эффект, чем одна культура.

Одной из ближайших задач дрожжевой промышленности является использование сульфитно-спиртовых и гидролизных сред для производства пекарских дрожжей. Но для этого необходимо подобрать дрожжи, приспособившиеся к этим средам, полнее усваивающие их питательные вещества, обладающие большой подъемной силой и стойкостью при хранении. Кроме этого, пекар-

ские дрожжи должны иметь белый или светло-серый цвет, следовательно, необходимо более тщательно очищать гидролизаты и сульфитные щелока.

Для выращивания таких дрожжей были применены культуры *S. cerevisiae* и *Candida tropicalis*, раса СК-4 (рис. 146). Лучшие результаты по выходу дрожжей и их подъемной силе дала смешанная культура, состоящая из двух указанных выше культур.

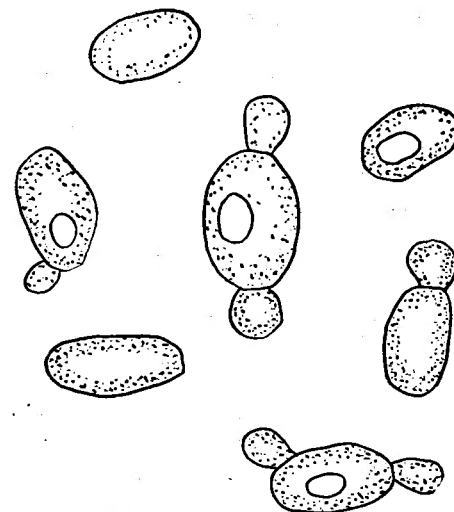


Рис. 146. *Candida tropicalis* СК-4.

В производстве кормовых дрожжей наиболее часто встречаются следующие посторонние микроорганизмы: молочная плесень — *Oidium lactis*, пленчатый гриб *Mucoderma*, молочнокислые и уксуснокислые бактерии, снижающие выход и качество кормовых дрожжей. По указанным выше причинам инфекция в этом производстве имеет ограниченное развитие. Но с нею необходимо вести борьбу, регулярно дезинфицировать, стерилизовать аппаратуру и трубопроводы, а также часто очищать и мыть чаны и другую производственную посуду.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
<i>Часть I. Лесохимические производства</i>	
Глава 1. Общие сведения	8
А. Пирогенетическая переработка древесины	16
Глава 2. Основы пиролиза древесины	16
Глава 3. Технология пиролиза древесины	38
Глава 4. Переработка жижки	66
Глава 5. Газификация древесины	77
Глава 6. Энергохимическое использование древесины	27
Глава 7. Перерабатывающие производства	39
Глава 8. Смолоскипидарное производство	76
Б. Технология экстрактивных веществ дерева	83
Глава 9. Подсочка леса	91
Глава 10. Канифольно-терпентинное производство	12
Глава 11. Осмол, его заготовка и подготовка к экстракции	33
Глава 12. Канифольно-экстракционное производство	47
Глава 13. Получение канифольно-скипидарных продуктов в целлюлозном производстве	71
Глава 14. Переработка хвои	75
Глава 15. Производные канифоли	81
Глава 16. Производные скипидара	98
<i>Часть II. Гидролизные производства и переработка сульфитных щелоков</i>	
А. Гидролизные производства	12
Глава 17. Общие сведения	12
Глава 18. Производство этилового спирта из древесины	19
Глава 19. Производство кормовых дрожжей	35
Глава 20. Производство фурфурола	49
Глава 21. Получение и химическая переработка ксилитов	64
Глава 22. Гидролиз концентрированными кислотами и производство кристаллической глюкозы	79
Глава 23. Производство жидкой и твердой углекислоты	94
Глава 24. Использование гидролизного лигнина	97
Б. Переработка сульфитного щелока	100
Глава 25. Производство сульфитной целлюлозы и отбор щелоков	36
Глава 26. Биохимическая переработка сульфитных щелоков	58
Глава 27. Производство и применение сульфитно-бардяных концентратов	80
Глава 28. Комплексная переработка сульфитного щелока	85
В. Микробиология и биохимия в гидролизных производствах	85
Глава 29. Морфология и размножение микроорганизмов	85
Глава 30. Систематика микроорганизмов, их изменчивость и наследственность	99
Глава 31. Питание микроорганизмов	12
Глава 32. Дыхание и брожение	27
Глава 33. Особенности развития микроорганизмов в гидролизном и сульфитном сусле	39

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
28	11 снизу	$\rightarrow \text{CHO}$	$+ \text{RCHO}$
29	между 7 и 8 снизу	$\begin{array}{c} \text{CHOH}-\text{CHOH} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O}-3\text{H}_2\text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{H} \end{array}$ и далее $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CHOH}-\text{CHOH} \\ \quad \\ \text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} \end{array} \xrightarrow{-3\text{H}_2\text{O}}$ $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{H} \end{array}$ и далее $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{H} \end{array}$
168	табл. 13	0,069	1,069
190	9 снизу	CH_3 $\parallel$ β -пинен	CH_2 $\parallel$ β -пинен
206	11 сверху	CaOCl_2	2CaOCl_2
339	23 снизу	P_2O_5	P_2O_5
378	13 сверху	$2\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$	$2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
378	2 снизу	$2\text{AsCl}_3\text{S}$	2AsCl_3
405	18 сверху	$4\text{FeS}_2 + 11 = \text{O}_2 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$
439	17 сверху	$\text{Ca}(\text{ON})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
439	18 сверху	CaSO_3	2CaSO_3
568	таб. 55	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$